

Kalorimetrische Untersuchungen
über die Hydratation von Kalium- und
Wasserstoffionen in Kunstharzaustauschern

von

KARL HAAS

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555212_0052

Kalorimetrische Untersuchungen über die Hydratation
=====

von Kalium- und Wasserstoffionen in Kunstharz-
=====

austauschern
=====

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Karl Haas
aus
Schweinfurt
November 1960



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Dickel
2. Prof. Dr. G.-M. Schwab
Tag der mündlichen Prüfung: 25. Jan. 1961

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1958 bis Juli 1960 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. D i c k e l ,

möchte ich für die Anregung und Anleitung zu dieser Arbeit sehr herzlich danken.

Dem Direktor des Instituts,

Herrn Professor Dr. G.M. S c h w a b ,

bin ich für die materielle Unterstützung durch sein Institut und für sein stets wohlwollendes Interesse an der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Privatdozent Dr. F. E. W i t t i g danke ich für viele anregende Diskussionen.

Der Firma BAYER-LEVERKUSEN gebührt Dank für die Überlassung der untersuchten Austauschersubstanzen und für finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Den Herren cand.phys. K. B u n z l und G. Z u n d e l möchte ich recht herzlich dafür danken, daß sie mir einen Teil ihrer Meßergebnisse zur Verfügung stellten.

Inhaltsverzeichnis

Seite

<u>Einleitung</u>	1
<u>Vorbehandlung der Austauscher</u>	3
A) <u>Experimenteller Teil</u>	6
I. Die Klimakammer	6
II. Das Wärme flu ß kalorimeter	16
III. Die Absorptionswärme bei der Wasser- absorption	44
B) <u>Thermodynamische Theorie der Wasseradsorption und Diskussion ihrer Ergebnisse</u>	55
IV. Die differentielle Enthalpie der Wasser- absorption	55
V. Die freie Enthalpie	61
VI. Die differentielle Entropie der Hydratation	62
C) <u>Diskussion neuester DK-Messungen und UR-Unter- suchungen über die Hydratation von Kationen in Austauschern</u>	71
VII. Das dielektrische Verhalten des von Kunstharz- kationenaustauschern absorbierten Wassers	71
VIII. UR-Untersuchungen der Hydratation von Alkali- und H-beladenen Polystyrolsulfonsäure- austauschern	77
F) <u>Zusammenfassende Darstellung der einzelnen Versuchsergebnisse</u>	82
<u>Ausblick</u>	86
<u>Literaturverzeichnis</u>	87

E i n l e i t u n g

Die vorliegende Arbeit befaßt sich im experimentellen Teil mit der kalorimetrischen Ermittlung der Absorptionswärme von Kunstharzkationenaustauschern bei der Wasserabsorption. Die hierbei verwendeten Austauscher wurden uns von den Bayerwerken, Leverkusen, zur Verfügung gestellt.

Die durchgeführten Untersuchungen erstreckten sich auf die H- und K-Formen von Austauschern mit Sulfonsäure-, Selenonsäure-, Phosphonsäure-, Phenoxo-Essigsäure-, Monoxy-Benzoesäure-, Dioxy-Benzoesäure- und Methacrylsäuregruppen als austauschaktiven Bestandteilen.

Zur Gewinnung der Enthalpiekurven wurden die von J.W. Hartmann (Lit.3) in seiner Dissertation angegebenen Wasserabsorptionsisothermen verwendet. Das war berechtigt, denn die Austauscherproben waren für die Durchführung unserer Untersuchungen von J.W. Hartmann und vom Verfasser dieser Arbeit gemeinsam beladen und vorbehandelt worden und mithin vollkommen identisch.

Die Absorptionsisothermen gestatten die Berechnung der freien Enthalpie. Aus dieser und der in dieser Arbeit gemessenen differentiellen Enthalpie läßt sich dann die sehr wichtige differentielle Entropie der Wasserabsorption berechnen.

Es lassen sich überraschende Aussagen über die Abhängigkeit der Größe der Hydratationswärme von der Säurestärke der im Austausch er enthaltenen austauschaktiven Gruppe machen. Aus den Kurven der differentiellen Enthalpie und der differentiellen Entropie ergeben sich die Absolutwerte der Energie und Entropie der einzelnen sich bei der Hydratation der Ionen im Austauscher abspielenden Vorgänge. Bei den H-Formen ergeben sich wesentlich andersartige Versuchsergebnisse als bei den K-Formen.

Daneben wurden zur konkreten Klärung des Mechanismus der Hydratation die Ergebnisse zweier neuester Arbeiten über die Wasserabsorption an Ionenaustauschern herangezogen. Die Arbeit von K. Bunzl (Lit.7) befaßt sich mit der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Austauschern in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Die daraus sich durch Rechnung ergebende spezifische Polarisierung erlaubt Aussagen über die Bindungsstärke der einzelnen Wassermoleküle an die betreffende Ankergruppe.

Die Dissertation von G.Zundel (Lit.8) hat UR-Untersuchungen an Polystyrolsulfonsäure-Austauscherfolien verschiedenen Absorptionswassergehalts zum Gegenstand.

Vorbehandlung der Austauscher

Die uns von den Bayerwerken, Leverkusen, zur Verfügung gestellten Kunstharzaustauscher wurden mit H- und K-Ionen beladen. Die Beladung wurde in Glasfrittensäulen durchgeführt. Zuerst wurden die Austauscher gründlich mit dest. Wasser gereinigt. Sodann wurden die Harze mit 2n-Salzsäure regeneriert, und zwar so lange, bis im Auslauf chemisch keine Alkali- und Fe-Ionen mehr nachweisbar waren. Hier- auf wurden die in den Beladungssäulen befindlichen Austauscher wiederum mit dest. Wasser gründlich ge- reinigt, bis die Salzsäure aus den Frittensäulen voll- kommen vertrieben war. Anschließend wurden die Aus- tauscher mit der 2n-Lösung des Chlorids oder der 1n- Lösung des Hydroxyds des zur Beladung kommenden Ions behandelt, je nachdem, ob stark- oder schwachsaure austauschende Gruppen beladen werden sollten. Zur Vollbeladung war das zehnfache Säulenvolumen an Chlorid- bzw. Hydroxydlösung erforderlich.

Von größter Bedeutung ist die Kenntnis des Bela- dungswertes. Der Beladungswert ist die Anzahl mVal austauschbaren Ions pro Gramm vollgetrockneten Harzes in der jeweiligen Ion-Form.

Also

$$BW_{\text{Ion}} = \frac{\text{mVal Ion}}{\text{g trockener Austauscher in der Ion-Form}}$$

Der Gehalt an Wasserstoff-Ionen wurde nach der maßanalytischen Methode alkalimetrisch bestimmt. Man titriert den H-beladenen Austauscher mit KOH. Bezieht man die bei der H-beladenen Probe zur Titration verbrauchte Anzahl von mVal K-Ion auf das Gewicht der vollgetrockneten H-beladenen Probe, so erhält man BW_H ; trocknet man diese nunmehr K-beladene Austauscherprobe vollkommen, und bezieht man die gleiche Anzahl mVal Ion K nun auf das Gewicht der vollgetrockneten K-beladenen Probe, so erhält man BW_K .

Im folgenden seien die in dieser Arbeit verwendeten Kurzbezeichnungen für die einzelnen Austauscher eingeführt, die sich auf die im Austauscher enthaltene austauschaktive Säuregruppe beziehen.

<u>Kurzbezeichnung</u>	<u>Austauschaktive Gruppe</u>
METHACRYL	Methacrylsäure
MONOXY	3-Oxy-Benzoesäure
DIOXY	3,5-Dioxy-Benzoesäure
CNO	Phenoxyessigsäure
META	Meta-Phenolsulfonsäure
S 100	Polystyrolsulfonsäure
HP 20	Polystyrolsulfons., hochpolymerisiert
PHOSPHON	Phosphonsäure
SELENON	Selenonsäure

In Tabelle 1 sind die Beladungswerte unserer Austauscher für die K- (BW_K) und H-Form (BW_H) aufgeführt (Lit.3).

Tabelle 1

Austauscher	BW _H	BW _K
S 100	5,16	4,30
HP 20	5,27	4,37
META	6,62	5,26
PHOSPHON	4,30	3,69
SELENON	2,91	2,61
METHACRYL	11,65	8,00
MONOXY	8,51	6,39
DIOXY	8,22	6,22
CNO	5,56	4,57

Der Absorptionswassergehalt n unserer Austauscher ist definiert als Mol H_2O pro Val Austauschgruppe. Aus den experimentell zugänglichen Werten erhält man n aus folgender Beziehung:

$$n = \left(\frac{m}{m_0} - 1 \right) \cdot \frac{55,50}{BW} \quad (1),$$

wobei m das Gewicht der teilabsorbierten Austauscherprobe, m_0 das Trockengewicht derselben Probe und BW der Beladungswert ist.

A. Experimenteller Teil

=====

I. Die Klimakammer

Zur Gewinnung von Austauscherproben bestimmten Absorptionswassergehaltes wurde eine isopiestic Methode verwendet. Bei dieser werden die Austauscher bei einer bestimmten Temperatur einem bestimmten Wasserdampfdruck ausgesetzt. Zur Herstellung eines bestimmten Wasserdampfdruckes wurden gesättigte Salzlösungen oder wäßrige Schwefelsäure bestimmter Konzentration verwendet. Bei 25° Cel gelangten die von Stokes und Robinson (Lit.14) angegebenen Salzlösungen und deren Dampfdruck zur Anwendung. Sie sind in Tabelle 2 dargestellt.

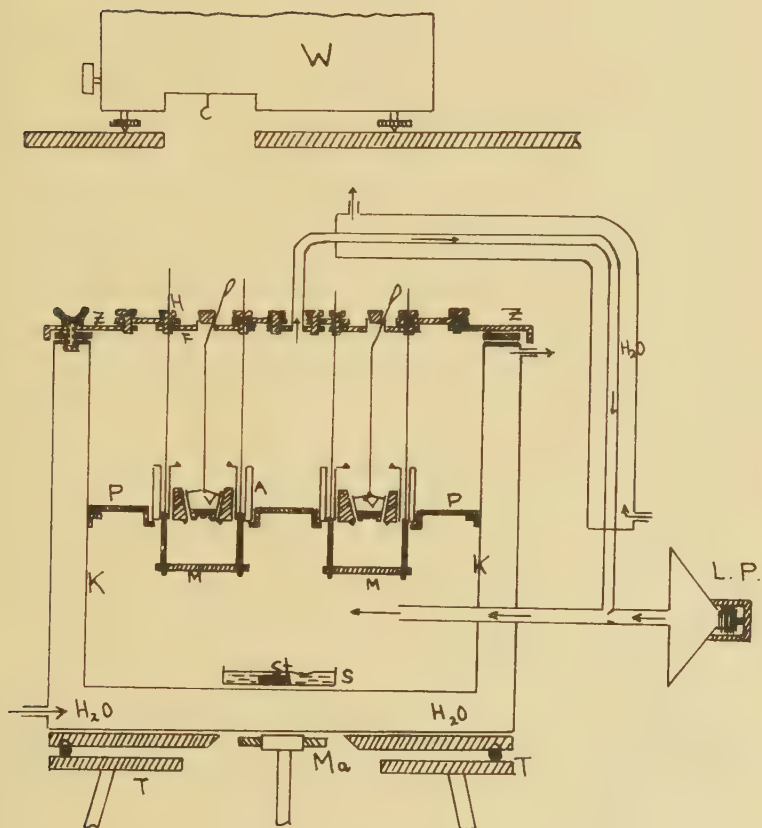
Tabelle 2

<u>Salzlösung</u>	<u>p/p₀</u>	<u>Salzlösung</u>	<u>p/p₀</u>
LiCl . H ₂ O	0,1105	LiNO ₃	0,4706
CH ₃ COOK	0,2245	Mg(NO ₃) ₂	0,5286
MgCl ₂	0,3300	NaBr	0,577
K ₂ CO ₃	0,4276	SrCl ₂	0,7083

Daneben wurde noch eine wäßrige Schwefelsäurelösung verwendet, die einen relativen Wasserdampfdruck von ungefähr $p/p_0 = 0,07$ besaß. Ihre Konzentration wurde nach Versuchsende bestimmt (ungefähr 70 %). Daraus ergibt sich ihr relativer Dampfdruck nach Tabellen im D'ANS-LAX.

Als Klimakammer verwendeten wir einen doppelwandigen, thermostatisierten (25,0 ± 0,05° Cel) zylindrischen Kupferbehälter K (Abb.1), auf dessen Boden im Innern

Abb.1



Klimakammer
(Schnitt)

sich in einer flachen, dünnwandigen Glasschale S die zur Erzielung eines bestimmten konstanten relativen Wasserdampfdruckes erforderliche übersättigte Salzlösung oder die wäßrige Schwefelsäure befindet. Der Kupferbehälter K ist nach außen durch Schaumkunststoff wärmeisoliert. Er ist auf einem drehbaren Tisch T gelagert. Die 5 Öffnungen C im Deckel des Behälters können daher bequem der Reihe nach unter die Aufhängung einer Spezial-Mettlerwaage W ohne Gehäuse gebracht werden. Im Drehtisch befindet sich ein Elektromotor, der auf seinem einen Achsenende starr montiert einen starken Magneten Ma. trägt. Dieser gestattet es mit Hilfe eines in der Salzlösung befindlichen Magnetstäbchens St in Teflonhülle, die Lösung bei Bedarf magnetisch zu rühren.

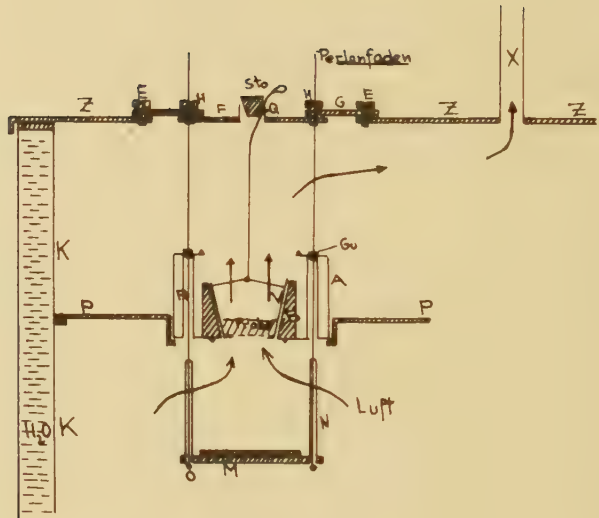
Die Einstellung des Absorptionsgleichgewichts würde ohne Luftumwälzung sehr lange dauern (einige Wochen). Daher wurde eine Umwälzpumpe verwendet, die es gestattet, die Gleichgewichtseinstellung in 3 bis 4 Tagen zu erreichen. Es wurde eine akustische Luftpumpe LP verwendet, die ganz einfach aus einem speziell montierten Lautsprecher von 4 watt bestand. Die Gleichgewichtseinstellung der Proben, die sich in Silberwägeschälchen V im Innern von K in Spezialgefäßen A befinden, kann mit der Mettlerwaage verfolgt werden. Das Gleichgewicht gilt als erreicht, wenn die tägliche Änderung im Gewicht einer Probe von 3000 mg Austauscher weniger als 1 mg beträgt. Das ist nach 3 bis 4 Tagen der Fall. Nur beim METHA CRYL-Austauscher sind 8 Tage zur Erreichung des Absorptionsgleichgewichtes notwendig.

Unser Hauptproblem ist die Überführung der teilgesättigten Austauscherproben von der Klimakammer in das Wärmeflußkalorimeter, ohne daß die Proben mit der Außen-

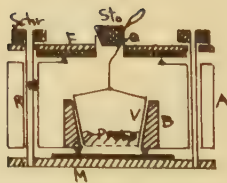
luft in Berührung kommen. Zu diesem Zwecke wurden spezielle Klimakammergefäße A konstruiert. Sie sind in Abb.2 dargestellt. Diese Klimakammergefäße A aus Kupfer werden von einer in halber Höhe im Innern der Kammer befindlichen Kupferplatte P gehalten. P besitzt 5 Bohrungen mit nach unten aufgelöteten kurzen Rohrstutzen. Auf das untere Ende der Rohrstutzen ist ein Ring aufgelötet, dessen Durchmesser etwas kleiner ist als der von A. Dadurch werden die Gefäße gehalten. Sie sitzen ungefähr 10 mm tief in diesen Rohrstutzen und sind selbst 30 mm hoch. Die Gefäße A sitzen gut passend in den Stutzen, damit gute Wärmeleitung gewährleistet ist.

A besitzt im Innern einen Konus B zur Aufnahme der konischen Silberwaagschalen V, deren Boden aus Silberdrahtnetz besteht. A besitzt ebenfalls vier durchgehende Röhrchen R, die eingelötet sind. Das Innere der Röhrchen R ist mit der Luft im Innern von A nicht in Kontakt. A besitzt eine Bodenplatte M aus Kupfer, der vier Messingröhrchen N von etwas geringerem Durchmesser als die von R aufgesetzt sind. Den Deckel von A bildet die Kupferplatte F. Sie besitzt in der Mitte eine Bohrung von 8 mm Durchmesser, auf die ein kurzes Messingrohr Q von demselben Innendurchmesser und 10 mm Höhe aufgelötet ist. Durch einen Gummistopfen kann das Messingrohr Q verschlossen werden. F ist mittels der vier Schrauben H mit dem Kupferring G verschraubt, der seinerseits wieder auf dem Deckel Z der Klimakammer K aufliegt und mittels der vier Schrauben E mit ihm verschraubt ist. Die Schrauben H sind durchbohrt. Ihre Bohrung besitzt einen Durchmesser von 0,6 mm. Durch die Schrauben H geht je ein Perlonfaden von 0,5 mm Durchmesser, der weiter durch R und N bis zur Unterseite der Bodenplatte M führt und dort verknotet ist (O).

Abb. 2



Schnitt

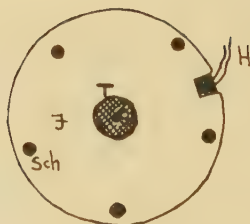
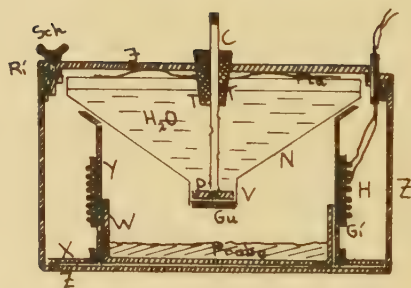


Aufsicht

Sitzt das Gefäß A in P fest verankert, dann kann die Bodenplatte M mittels der Perlonfäden in eine beliebige Tiefe unterhalb P herabgelassen werden. Dies ist notwendig, damit die mittels der akustischen Luftpumpe umgewälzte Luft bestimmter Wasseraktivität durch die Silberdrahtnetze und die darüber liegende Austauschsubstanz von unten nach oben hindurchströmen kann. Die Luft strömt dann wieder durch X zurück zum Lautsprecher. Man wählt eine solche Höhe von M, daß gerade die Messingröhrchen N noch etwas in die Röhrchen R von unten hineinragen. Das ist wichtig, damit keine Luft durch die Röhrchen R von unten nach oben strömen kann. Die Perlonfäden werden am oberen Ende auf einem Kunststoffstäbchen aufgerollt und mit ihm verschlungen und zwar so, daß die Verschlingung leicht wieder gelöst werden kann. Durch die isotherme Luftumwälzung wird die Einstellung des Absorptionsgleichgewichts in 3 bis 4 Tagen erreicht. Die tägliche Feststellung der Gewichtsänderung erfolgt mit der METTLERWAAGE. Die Waagschalen V besitzen dünne Perlonfäden als Aufhängung. Zur Wägung entfernt man den Gummistopfen in Q, zieht die Waagschale V am Perlonfaden hoch und hakt denselben mittels einer Schlaufe am Waagebalken der Mettler-Waage ohne Wägeraum ein. Die Gewichtskonstanz gilt als erreicht, wenn die tägliche Gewichtsänderung einer Probe von 3000 mg geringer als 1 mg ist. Das ist nach 4 Tagen der Fall. Will man nun nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung die Gefäße A samt Substanz der Klimakammer K entnehmen, ohne daß die Austauschersubstanz mit der Außenluft in Berührung kommt, so verfährt man wie folgt: Man stellt die Luftumwälzung ab. Dann löst und entfernt man zunächst die durchbohrten Schrauben H und zieht mit der Hand mittels der Perlonfäden die Bodenplatte M in Höhe von P. Dann zieht man M und A mittels der Fäden so hoch, bis A der Deckplatte F von unten aufliegt. Die Enden der Röhrchen N, auf denen ein Gewinde eingeschnit-

Abb. 3

Schnitt



Aufsicht

ten ist, ragen nun 8 mm über die Schraublöcher von F hinaus. Mittels auf die herausragenden oberen Enden von N aufgebrachter Schrauben kann F mit A und M fest verschraubt werden. Auf die Oberseite von M und die Unterseite von F sind Gummiplatten von 1 mm Stärke aufgeklebt. A besitzt auf der Ober- und Unterseite je einen (eingedrehten) keilförmigen Gratring Y. Diese liegen dann auf die Gummiplatten von F und M auf und ermöglichen so eine luftdichte Verschliefung der Gefäße A.

Nun löst und entfernt man die Schrauben E und kann dann das verschlossene Gefäß A samt dem Ring G der Klimakammer K entnehmen. Die Austauschersubstanzen befinden sich nun in A luftdicht verschlossen. Sofort bringt man eine bereitgehaltene Kupferplatte DE, der unten eine Gummiplatte aufgeklebt ist und die 1 mm Stärke und denselben Durchmesser wie A hat, in den Ansatzstutzen von P ein und beschwert diese Platte mit einer kleinen massiven Bleiplatte BL. Dies ist nötig, damit diese Öffnung in P nun luftdicht verschlossen und die in K umgewälzte Luft durch die restlichen noch in K befindlichen Wägeschälchen V hindurchströmen muß (um von unten nach oben zu gelangen). Auf den Deckel Z von K wird anschließend sofort eine Kupferdeckplatte von denselben Durchmesser wie G aufgebracht. Mittels eines dazwischengeschalteten Gummiringes kann sie luftdicht mit Z verschraubt werden. Die Herausnahme der Gefäße A, das Einbringen der Dichtplatte und der BL sowie das Aufschrauben des Deckels erfolgte so schnell, daß kaum Außenluft in K eindringen konnte. Nun stellt man die akustische Luftpumpe wieder an. Bei Bedarf kann man ein weiteres Gefäß A entnehmen.

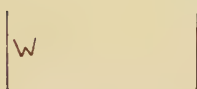
Das K entnommene Gefäß A, das luftdicht verschlossen ist, wird anschließend sofort in die DRY-BOX eingebracht. In ihr findet die Überführung der Austauschersubstanz aus dem Klimakammergefäß A in das Kalorimeter-

reaktionsgefäß S (Abb.3 und 4) statt und zwar unter denselben Klimaverhältnissen, wie sie im Innern von K herrschen (also unter Ausschluß der Außenluft).

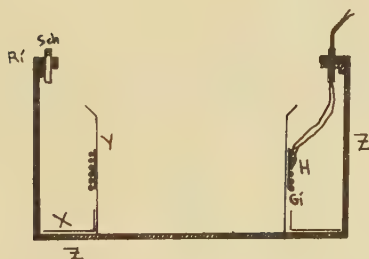
Die DRY-BOX ist eine luftdicht verschlossene Kammer, deren Wände aus Kunststoff bestehen. Die einzelnen Wände sind miteinander verschweißt. Die Vorderseite besteht aus Plexiglas, wodurch man in das Innere hineinschauen kann. Die BOX ist 800 mm lang, 500 mm breit und 700 mm hoch. Die Frontplatte enthält 2 Bohrungen von 210 mm Durchmesser mit je einem kurzen Ansatzstutzen, auf denen luftdicht abschließend 500 mm lange Tierarzt-Handschuhe aus Gummi angebracht sind. Mittels dieser Handschuhe kann man im Innern der BOX Manipulationen mit dort eingebrachten Gegenständen vornehmen, ohne die BOX öffnen zu müssen. Auf der einen Seite besitzt die BOX eine Öffnung von 300 mm Durchmesser, die mittels eines aufschraubbaren Deckels unter Zwischenschaltung eines Gummiringes luftdicht verschlossen werden kann. Durch diese Öffnung können die Gegenstände eingebracht werden. Im Innern der BOX befindet sich auf einem Gestell eine METTLERWAAGE; daneben sind im Innern noch ein Ventilator, eine Schale mit Phosphorpentoxyd, ein Präzisionshygrometer, die Teile a, b und c des Kalorimeterreaktionsgefäßes S (Abb.3 und 4), das verschlossene Klimakammergefäß A, eine Pinzette, Bleistift, Schreibpapier und 2 Schraubklemmen.

Nach 36 Stunden scharfer Trocknung aller Teile in der BOX (über P_2O_5) wird dieselbe gesättigte Salzlösung, wie sie sich in der Klimakammer befindet, in die BOX eingebracht. Nach 3 Stunden herrscht in der BOX dieselbe relative Feuchte wie in der Klimakammer. Nun wird die Substanz aus A nach erfolgter Wägung in S eingebracht (siehe Beschreibung des Meßvorganges). S wird luftdicht verschraubt und dann in das Kalorimetergefäß K (Abb.5) eingebracht.

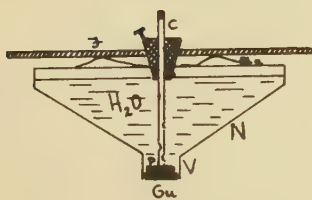
Abb. 4



a



b



c



Zur Gewinnung volltrockener Austauscherproben bedienen wir uns eines Vakuumtrockenofens. Die Austauscherproben wurden 3 Tage lang bei 80° Cel über P_2O_5 bei 1 Torr im Vakuumofen getrocknet. Die Proben befanden sich in Wägegglasuntersätzen mit Schliff. Die Deckel befanden sich ebenfalls im Ofen. Nach 3 Tagen wurde über $CaCl_2$ vgetrocknete Luft in den Ofen eingelassen und dadurch das Vakuum aufgehoben. Möglichst schnell wurden dann die Gefäße im Innern des Ofens verschlossen und herausgenommen.

Die luftdicht verschlossenen Wägegläschen wurden dann sofort in die DRY-BOX eingebracht. War im Innern der Box eine relative Feuchte von 0% erreicht (nach 36 Stunden), dann konnte die volltrockene Austauscherprobe aus dem Wägeglas in das Kalorimeterreaktionsgefäß S überführt werden (Abb.5) (siehe: Beschreibung des Meßvorganges).

II. Das Wärmeflußkalorimeter

a) Theorie der Wärmeflußmethode

Als geeignet für die Durchführung von Messungen der Hydratationswärme von Kationen in Ionenaustauschern wurde die Wärmeflußmethode befunden. Bei dieser Methode arbeitet man mit einem großen Wärmeaustausch, dessen Geschwindigkeit gemessen wird. Die im Kalorimeter ablaufende Reaktion erzeugt eine Wärme, die einen Wärmefluß durch die Wände des Kalorimeters verursacht. Dieser Wärmefluß ist auf Grund des Newtonschen Gesetzes der jeweils herrschenden Temperaturdifferenz ($\vartheta_k - \vartheta_o$) proportional. Also:

$$\frac{dQ}{dt} = -k (\vartheta_k - \vartheta_o)$$

ϑ_k = Temperatur des Kalorimeters

ϑ_o = Temperatur des Thermostaten

k = Wärmeflußzahl der Isolierschicht

Die Anwendung dieser Gleichung hat zur Voraussetzung, daß die Umgebungstemperatur ϑ_0 zeitlich konstant ist, d.h. das Kalorimeter muß in einem möglichst genauen Thermostaten untergebracht sein. Das Newtonsche Gesetz gilt nur, wenn die Temperaturdifferenz nicht größer als einige (4^0) Grad Cel ist.

Durch Integration über den Beobachtungszeitraum ergibt sich die insgesamt ausgetauschte Wärmemenge Q zu:

$$Q = - \int_{t_1}^{t_2} k (\vartheta_k - \vartheta_0) dt$$

Wählt man nun das Beobachtungsintervall so, daß die Differenz $\vartheta_k - \vartheta_0$ zur Zeit t_1 (Reaktionsbeginn, $t=0$) und zur Zeit t_2 (Versuchsende, $t = \infty$) verschwindet, so stellt Q gleichzeitig die gesamte, vom untersuchten Prozeß entwickelte Wärme dar, die man durch graphische Integration bestimmt.

Bei der Konstruktion eines Wärmeflußkalorimeters ist folgendes zu beachten:

- 1.) Die gemessene Temperaturdifferenz $\vartheta_k - \vartheta_0$ muß in jedem Augenblick dem Wärmefluß möglichst proportional sein. Daher muß man die das Kalorimeter umgebende Isolierschicht aus einem Material mit geringer spezifischer Wärme herstellen und sie möglichst dünn machen. Wir verwenden bei unserem Kalorimeter Luft als Isoliermaterial. Die Wärmeleitfähigkeit der Luft ist so gering, daß man noch eine Temperaturdifferenz gut meßbarer Größe erhält.

Die Abkühlungskonstante k muß während der Versuchsdauer unverändert bleiben.

- 2.) Der Wärmefluß darf sich nur wenig von der jeweiligen Wärmeentwicklung unterscheiden, d.h. die Speicherwärme muß klein sein; sonst ist eine genaue Auswertung der Versuchsergebnisse sehr schwierig.
Hierzu muß die Wärmekapazität des Kalorimeters samt Füllung gering sein gegen die Wärmeflußzahl k . Dies läßt sich dadurch erreichen, daß man den Probekörper und überhaupt das ganze Kalorimeter möglichst klein macht. (Hierin liegt ein wichtiger meßtechnischer Unterschied dieses Verfahrens gegenüber dem adiabatischen.)
- 3.) Innerhalb des Kalorimeters dürfen keine Temperaturgradienten auftreten.
- 4.) Der ganze Prozeß muß möglichst isotherm verlaufen. Es darf sich also die Temperatur ϑ_k des Kalorimeters niemals und nirgends stark von der des Thermostaten unterscheiden.

Alle diese Forderungen lassen sich gut erfüllen, wenn man als Isoliermaterial Luft verwendet und das Kalorimeter K aus einem sehr gut wärmeleitenden Material und möglichst klein macht.

Einen Einblick in das Wesen des kalorimetrischen Meßvorgangs und seine Auswertung erhalten wird durch die Grundgleichung

$$dQ = q \cdot dt = k (\vartheta_k - \vartheta_0) dt + W d\bar{\vartheta}_k$$

- ϑ_k = Temperatur des Kalorimeters
 ϑ_0 = Temperatur des Thermostaten
 k = Wärmeflußzahl der Isolierschicht
 t = Zeit
 W = Wasserwert des Kalorimeters samt Füllung
 $\bar{\vartheta}_k$ = mittlere Übertemperatur des Kalorimeters über die Temperatur des Thermostaten

Die im Kalorimeter entwickelte Wärmemenge dQ wird demnach in zwei Anteile zerlegt, die sich einerseits aus der Temperaturänderung des Kalorimeters $\bar{\vartheta}_k$ und dem Wasserwert W , andererseits aus der momentanen Temperaturdifferenz $\vartheta_k - \vartheta_0$, der Austauschkonstante k und der Dauer der Wärmeentwicklung dt ergeben.

Um auf das Wärme flu ß kalorimeter überzuleiten, betrachten wir einen Spezialfall.

Im Kalorimeter werde keine Wärme mehr entwickelt und dieses kühle sich auf irgend eine Temperatur ϑ_x ab.
 q wird null, also:

$$\frac{d\bar{\vartheta}_k}{(\vartheta_k - \vartheta_0)} = - \frac{k}{W} dt$$

Durch einfache Integration erhält man:

$$\vartheta_k - \vartheta_0 = (\vartheta_x - \vartheta_0) \cdot e^{-\frac{k t}{W}} = (\vartheta_x - \vartheta_0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

wenn ϑ_0 , die Temperatur des Thermostaten, konstant gehalten wird. Hierin bedeutet die Zeitkonstante τ diejenige Zeit, nach welcher die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat auf den e -ten Teil abgesunken ist.

Diese für das Verhalten des Kalorimeters maßgebende Konstante

$$\tau = \frac{W}{k}$$

ist dem Wasserwert W direkt und der Wärme flu ß zahl k umgekehrt proportional.

Die Konstante τ ist die "Trägheit" des Kalorimeters. Sie ist das beste Kriterium für die Güte eines Wärmeflußkalorimeters. Je kleiner τ , desto größer ist die Güte des Wärmeflußkalorimeters.

τ läßt sich am besten ermitteln, indem man das Kalorimeter samt Füllung über die Thermostatentemperatur erwärmt oder die Thermostatentemperatur herabsetzt und so dann in gleichen Zeitintervallen Δt die Temperaturdifferenz $(\vartheta_k - \vartheta_o)$ mißt. Es folgt dann:

$$\frac{\Delta t}{\tau} = \ln \frac{(\vartheta_k - \vartheta_o)_1 - (\vartheta_k - \vartheta_o)_2}{(\vartheta_k - \vartheta_o)_2 - (\vartheta_k - \vartheta_o)_3} = \ln \frac{(\vartheta_k - \vartheta_o)_2 - (\vartheta_k - \vartheta_o)_3}{(\vartheta_k - \vartheta_o)_3 - (\vartheta_k - \vartheta_o)_4} = \dots$$

Daraus ergibt sich durch Rechnung τ .

Bei unserem Kalorimeter ergab sich ein Wert von $\tau = 50'$ (min).

Die experimentelle Bestimmung von k ist ebenfalls einfach. Die Wärmeflußzahl k ist nicht vom Probekörper, sondern nur vom Kalorimeter abhängig. Durch die Heizwicklung im Innern des Kalorimeters kann dort eine bekannte konstante Wärmemenge entwickelt werden. Man mißt dazu die sich einstellende stationäre Temperaturdifferenz. Der genaue Wert von k ergibt sich als Quotient der beiden Größen:

$$\frac{Q_{\text{const}}}{(\vartheta_k - \vartheta_o)_{\text{const}}} = k$$

Bei unserem Kalorimeter ergibt sich ein Wert von $k = 0,80 \text{ cal/min, } ^\circ\text{C}$.

Sind k und τ bekannt, dann lassen sich die Versuchsergebnisse nach der Gleichung:

$$q = k(\vartheta_k - \vartheta_o) + W \frac{d(\vartheta_k - \vartheta_o)}{dt} = k \left[(\vartheta_k - \vartheta_o) + \tau \frac{d(\vartheta_k - \vartheta_o)}{dt} \right]$$

unmittelbar auswerten. q ist die jeweilige Wärmeentwicklung pro Zeiteinheit.

Die seit Reaktionsbeginn im ganzen entstandene Wärmemenge ist

$$Q = \int_{t_A}^{t_E} q dt = h \left\{ \int_{t_A}^{t_E} (\vartheta_k - \vartheta_o) dt + \tau \int_{t_A}^{t_E} \frac{d(\vartheta_k - \vartheta_o)}{dt} dt \right\}$$

$$= h \left\{ \underbrace{\int_{t_A}^{t_E} (\vartheta_k - \vartheta_o) dt}_I + \tau \underbrace{\left[(\vartheta_k - \vartheta_o) \right]_{t_A}^{t_E}}_{II} \right\}$$

Das Glied II, das aus der Differenz zweier Werte besteht, wird entweder Null, wenn $(\vartheta_k - \vartheta_o)$ gleich Null ist sowohl zu Beginn als auch zu Ende des Versuchs (Fall 1), oder wenn $(\vartheta_k - \vartheta_o)$ sowohl zu Beginn als auch zu Ende des Versuchs den gleichen Wert besitzt (Fall 2).

Wählt man also das Beobachtungsintervall so, daß entweder die Differenz $(\vartheta_k - \vartheta_o)$ zur Zeit t_A (Reaktionsbeginn, $t = 0$) und zur Zeit t_E (Versuchsende) verschwindet, oder diese Differenz zur Zeit t_A und zur Zeit t_E gleich ist, so stellt Q

$$Q = \int_{t_A}^{t_E} h(\vartheta_k - \vartheta_o) dt$$

die gesamte vom untersuchten Prozeß entwickelte Wärmemenge dar. Q wird durch graphische Integration bestimmt.

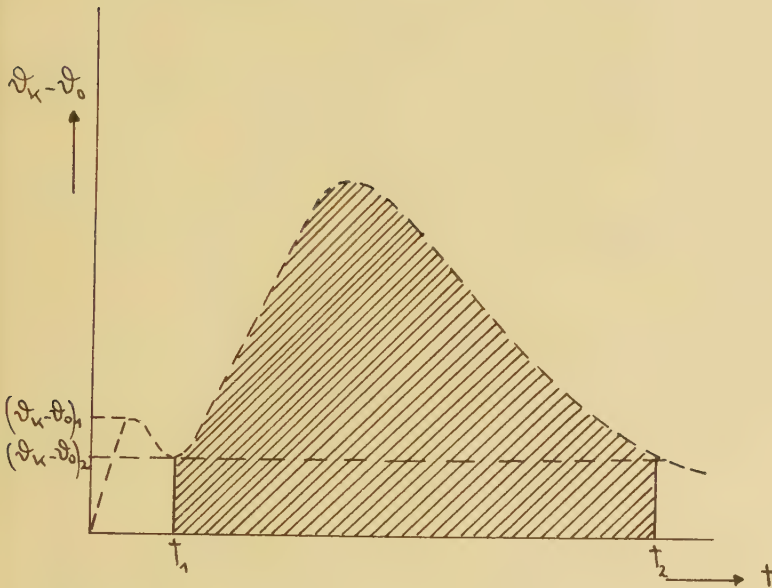
Da nun bei Annäherung der Kalorimetertemperatur ϑ_k an die Thermostatentemperatur ϑ_o der Wärmefluß, der proportional der Temperaturdifferenz ist, sehr klein wird, dauert es sehr lange (6 Stunden) bis alle Wärme nach außen geflossen und die Temperaturdifferenz ($\vartheta_k - \vartheta_o$) gleich Null geworden ist. Überdies wird die Registrierung im Gebiet kleinster Temperaturdifferenzen ungenau, da sich dann schon äußerst geringe Schwankungen der Thermostatentemperatur stark bemerkbar machen.

Daher wurde zur Steigerung der Genauigkeit wie zur Abkürzung der Versuchsdauer ein Trick angewandt.

Man geht aus vom thermischen Gleichgewichtszustand zwischen Kalorimeter und Thermostat, in dem die Temperaturdifferenz $\vartheta_k - \vartheta_o$ gleich Null ist. Nun bringt man ins Kalorimeter mittels der in ihm befindlichen Heizwicklung eine kleine Energiemenge und erreicht dadurch, daß sich eine kleine Temperaturdifferenz ($\vartheta_k - \vartheta_o$)₁ bildet. Dann läßt man das Kalorimeter abkühlen und zwar solange, bis man eine bestimmte kleine Temperaturdifferenz ($\vartheta_k - \vartheta_o$)₂ erreicht hat. In diesem Augenblick t_1 lasse man die Reaktion beginnen. Sofort wird Wärme frei und die Temperaturdifferenz $\vartheta_k - \vartheta_o$ verändert sich mit der Zeit. Nach Abklingen der Reaktion wird keine Wärme mehr frei, und das Kalorimeter kühlt sich ab. Man registriert $\vartheta_k - \vartheta_o$ solange, bis wieder die kleine Ausgangstemperaturdifferenz ($\vartheta_k - \vartheta_o$)₂ erreicht ist (Zeitpunkt t_2). Hier bricht man die Ablesungen ab. Denn jetzt steckt im Kalorimeter nur noch die im Zeitpunkt t_1 in ihm befindliche Wärmemenge, die künstlich von außen hineingebracht wurde und in keiner Beziehung zu der von der Reaktion erzeugten Wärme steht. Die Reaktionswärme ist im Zeitpunkt t_2 bereits vollständig nach außen abgeflossen. Sie wird repräsentiert durch das In-

tegral über die Temperatur-Zeit-Kurve von t_1 bis t_2 . Es ist die Fläche, die begrenzt wird von der Abszisse beim Ordinatenwert Null (= der Zeit-Achse), von den beiden Ordinaten bei den Abszissen t_1 und t_2 und von der Temperatur-Zeit-Kurve (siehe Skizze 1: schraffierte Fläche).

Skizze 1



$$Q = \int_{t_1}^{t_2} k(\vartheta_k - \vartheta_0) dt = k \int_{t_1}^{t_2} (\vartheta_k - \vartheta_0) dt$$

Die Bestimmung von Q erfolgt durch graphische Integration.

Ohne Kenntnis der Wärmeflußzahl k ist das Integral $\int_{t_1}^{t_2} (\vartheta_k - \vartheta_0) dt$ bis auf einen konstanten Faktor die

von der Reaktion entwickelte Wärmemenge. Das Integral stellt also nicht den Absolutwert der Reaktionswärme, sondern nur einen Relativwert dar. In dieser Arbeit wurde nun nicht die Wärmeflußzahl k bestimmt und damit Q berechnet, sondern es wurde eine andersartige Eichmessung durchgeführt:

Nach jedem Reaktionsablauf und erfolgter Registrierung der Temperatur-Zeit-Kurve wurde anschließend eine Eichmessung durchgeführt, dergestalt, daß durch die im Kalorimeter befindliche Heizwicklung eine Energiemenge von gerade der Größe in das Kalorimeter gesteckt wurde, daß sie für das System Kalorimeter-Thermostat fast genau denselben Verlauf der Temperatur-Zeit-Kurve wie die Reaktionswärme ergab. Durch geschickte Wahl von Heizwiderstand, Spannung, Stromstärke und Zeit war das zu erreichen.

Bei dieser Art der Eichung fallen alle Meßfehler, die durch Wärmeableitung durch die Thermoelementendrähte und die Kalorimeter-Keramikfüße, nichtlineare Anzeige der Thermoelemente, Fehlanzeige des Galvanometers, Unregelmäßigkeiten der Ableseskala und dergleichen entstehen, heraus.

Durch graphische Integration über die Eichkurve erhält man die der Eichenergie Q entsprechende Fläche F_{Eich} ; $k_{x,\text{const}}$ ist hier wiederum die konstante, aber unbekannte Wärmeflußzahl. Also:

$$Q_{\text{Eich}} = k_{x,\text{const}} \int_{\text{Eich}} (\vartheta_{\text{K}} - \vartheta_0) dt$$

Q_{Reaktion} ergibt sich aus der Gleichung

$$Q_{\text{Reaktion}} = k_{x,\text{const}} \int_{\text{Reaktion}} (\vartheta_{\text{K}} - \vartheta_0) dt$$

$\int_{\text{Reaktion}} (\vartheta_k - \vartheta_o) dt$ sei mit F_{Reaktion} bezeichnet.

Mit Hilfe der Gleichung für die Eichwärme läßt sich daraus die konstante, aber unbekannte Wärmeflußzahl $k_{x, \text{const}}$ die für Reaktion und Eichung dieselbe ist, eliminieren.

$$Q_{\text{Reaktion}} = k_{x, \text{const}} \int_{\text{Reaktion}} (\vartheta_k - \vartheta_o) dt = k_{x, \text{const}} \cdot F_{\text{Reaktion}}$$

$$Q_{\text{Eich}} = k_{x, \text{const}} \int_{\text{Eich}} (\vartheta_k - \vartheta_o) dt = k_{x, \text{const}} \cdot F_{\text{Eich}}$$

$$\frac{Q_{\text{Reaktion}}}{Q_{\text{Eich}}} = \frac{F_{\text{Reaktion}}}{F_{\text{Eich}}}$$

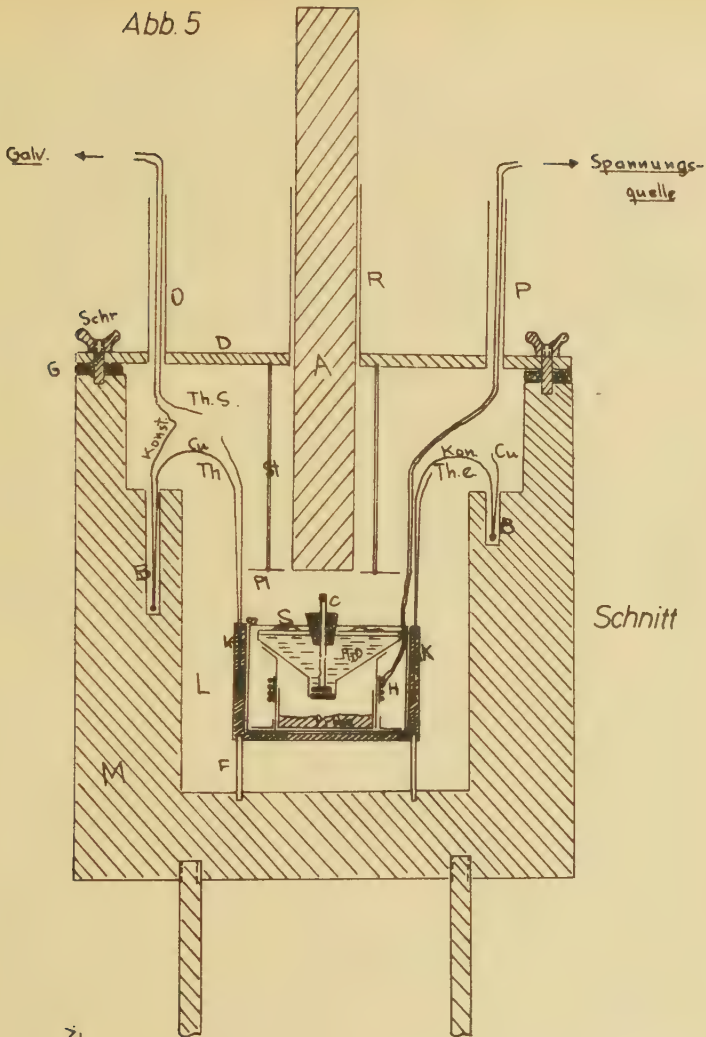
$$Q_{\text{Reaktion}} = \frac{F_{\text{Reaktion}}}{F_{\text{Eich}}} \cdot Q_{\text{Eich}}$$

Man erhält also die Reaktionswärme unmittelbar aus dem Produkt der Eichenergie (die durch Strom-, Spannungs- und Zeitmessung bekannt ist) und dem Quotienten der Flächen unter der Temperatur-Zeit-Kurve bei der Reaktion und bei der Eichung.

b) Konstruktionsweise des Wärmeflußkalorimeters

Das eigentliche Kalorimetergefäß besteht aus einem dünnwandigen hohlzylindrischen Kupfergefäß K von 68,3 mm Außendurchmesser und 62,3 mm Innendurchmesser und einem Boden von 1 mm Wandstärke. K befindet sich im Innern eines als Thermostat wirkenden dickwandigen hohlzylindrischen Messinggefäßes M von einem Innendurchmesser von 100 mm und einem Außendurchmesser von 155 mm. Das Gefäß K steht mit drei dünnen Keramikfüßen F starr verankert auf dem Innenboden des Gefäßes M. K dient zur Aufnahme des Kalorimeterreaktionsgefäßes S, das gut passend in G eingebracht werden kann. Zwischen K und M befindet sich unten und seitlich eine 16 mm starke Luftschicht als Isolierschicht. In 16 mm Abstand über dem Deckel von K befindet sich eine 0,5 mm starke horizontal angebrachte Aluminiumplatte PL von 60 mm Durchmesser, die mittels langer dünner Messingstäbchen St am Deckel D des Messinggefäßes M befestigt ist. Sie besitzt in der Mitte eine Bohrung von 20 mm. Die Aluminiumplatte dient zur Herstellung einer gleich starken Luftisolierschicht nach oben wie sie nach den anderen Seiten besteht. Die Gefäße K und M besitzen je 18 Bohrungen B von 2 mm Durchmesser und verschiedener Tiefe (10 - 60 mm), die zur Aufnahme der 18 hintereinandergeschalteten Differentialthermoelemente (Kupfer-Konstanten) dienen. Die Thermosäule dient zur Messung von $(\vartheta_K - \vartheta_0)$, wobei ϑ_K die jeweilige Temperatur des Gefäßes K und ϑ_0 die konstante Temperatur des als Thermostat wirkenden Gefäßes M ist. Die Thermokraft eines Kupfer-Konstanten-Thermoelementes ist 42,8 Mikrovolt pro Grad Celsius. Eine Thermosäule von 18 hintereinandergeschalteten Thermoelementen besitzt eine 18mal größere Thermospannung, also eine Thermokraft von 0,77 Millivolt pro Grad Cel. Zum Bau der Thermosäule wurde zur Verhinderung einer zu großen Wärmeableitung

Abb. 5



Aufsicht (M ohne Deckel)

derselben ein Kupferdraht von 0,3 mm Durchmesser und zur Verhinderung eines zu hohen Innenwiderstandes der Säule ein Konstantandraht von 0,5 mm Durchmesser verwendet. Ein zu hoher Widerstand der Säule beeinträchtigt nämlich die Spannungsempfindlichkeit des Galvanometers. Die Drähte der Säule wurden mit einem Punktschweißgerät verschweißt und die so entstandenen Lötstellen mit einer dünnen Schicht Araldit isoliert.

Zwischen D und M befindet sich ein 2 mm starker Gummiring G. Dadurch wird eine wasserdichte Verschraubung (Schr = Schrauben) des Kalorimeters ermöglicht. Der Deckel D besitzt in der Mitte eine Bohrung von 15,0 mm Durchmesser, über der ein hohlzylindrisches Messingrohr R von demselben Innendurchmesser und 50 mm Höhe aufgelötet ist. Es dient zur Aufnahme des Kunststoffstabes A, dessen Durchmesser um ein zehntel Millimeter geringer ist als der des Rohres R. A dient zum Eindrücken des dünnen Messingstäbchens C im Kalorimeterreaktionsgefäß S und damit zum Auslösen der Reaktion. A muß stets gut mit Exsikkatorfett eingefettet werden, damit er gut im Rohr R gleitet und damit vor allen Dingen der Innenraum des Gesamtkalorimeters (K, L und M) luftdicht gegen die Außenluft abgeschlossen wird. Dies ist zur Erreichung des thermischen Gleichgewichts zwischen K und M unbedingt erforderlich. Da A aus einem schlecht wärmeleitenden Material (Kunststoff) besteht, besitzt der ins Innere des Kalorimeters ragende Teil von A im thermischen Gleichgewicht die gleiche Temperatur wie alle übrigen Kalorimeterteile, nämlich ϑ_0 , das ist die Temperatur des Thermostaten. Das untere Ende von A befindet sich im Innern von M 20 mm über dem Deckel des Kalorimeterreaktionsgefäßes S und ragt mit dem oberen Ende 70 mm aus dem Rohre R heraus. A besteht aus einem gut wärmeisolierenden Stoff; daher kann das obere Ende von A unbedenklich kurzzeitig mit der

Hand berührt und der Stab A nach unten gedrückt werden. Nach erfolgtem Eindrücken des Stäbchens C wird der Stab A wieder in die gleiche Höhe über S gezogen, wie er sie vorher besaß.

Der Deckel D besitzt neben R zwei weitere "Kamine" O und P von 3 mm Innendurchmesser und 50 mm Höhe. Durch O werden mittels zweier isolierter Kupferdrähte von 1 mm Durchmesser die Enden der Thermosäule ohne jeden Vorwiderstand an ein Ruhstratgalvanometer von 18 Ω Innenwiderstand und einer Spannungsempfindlichkeit von $4,6 \cdot 10^{-7} \sqrt{\text{mm/m}}$ angeschlossen. Das Galvanometer wurde erschütterungsfrei mittels belasteter Gummibälle aufgestellt. Hierzu wurde eine Eisenplatte (mit Strebe unter 45° -Winkel) senkrecht zu einer Hausquerwand in 2 m Höhe befestigt. Auf diese Eisenplatte wurden drei kleine Gummibälle von 50 mm Durchmesser gelegt, die mittels einer 3 cm dicken Bleiplatte beschwert wurden; auf diese Platte wurde dann das Galvanometer gestellt. Die Erschütterungsminderung der Aufstellung war ausgezeichnet.

Der Zeigerausschlag des Galvanometers wurde auf einer gebogenen, aus blauem Transparent-Millimeter-Papier bestehenden Skala, die überall 1 m Abstand vom Galvanometerspiegel hatte, abgelesen. Der Gesamtbereich der Skala umfaßte 1200 Teilstriche. Der Nullpunkt des Galvanometers wurde meist auf 50 Skalenteile über den Punkt Null der Skala eingestellt. Der geringe Widerstand R_a der Thermosäule von ungefähr 5 Ω mindert etwas die Spannungsempfindlichkeit E des Galvanometers, ($R_g = 18 \Omega$) und zwar nach der Gleichung:

$$E = E_0 / \frac{R_g}{R_a + R_g}$$

Einer Temperaturdifferenz von $0,5^{\circ}$ C zwischen K und M entsprach ein Zeigerausschlag des Galvanometers von 750 Teilstrichen der Skala. Die Menge an Austauschersubstanz bzw. die Eichenergie wurden so bemessen, daß der maximale Zeigerausschlag nicht größer als 500 Skalenteile wurde. Es wurde also unter nahezu isothermen Verhältnissen gearbeitet.

Der Deckel D von M besitzt noch einen dritten "Kamin" P, durch den von der Spannungsquelle die Zuleitungen zu der im Kalorimetergefäß S befindlichen Heizwicklung H führen. Bei der Eichung wurde einerseits die elektrische Heizenergie gemessen, andererseits direkt der Zeigerausschlag des Galvanometers in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Zur Bestimmung der Heizenergie wurde die Stromstärke J (in A), die Spannung U (in V) und die Zeit t (in sec.) gemessen. Die Stromstärke J wurde mittels eines 10 Ω Siemens-AV-Meters der Güteklasse 0,2 bzw. mit einem Kompensationsapparat gemessen. Die Messung der Spannung wurde mittels eines Kompensationsapparats auf vier Stellen genau vorgenommen. Die Heizzeit wurde mit einer Stoppuhr bestimmt. Die Heizenergie ergab sich aus der Beziehung:

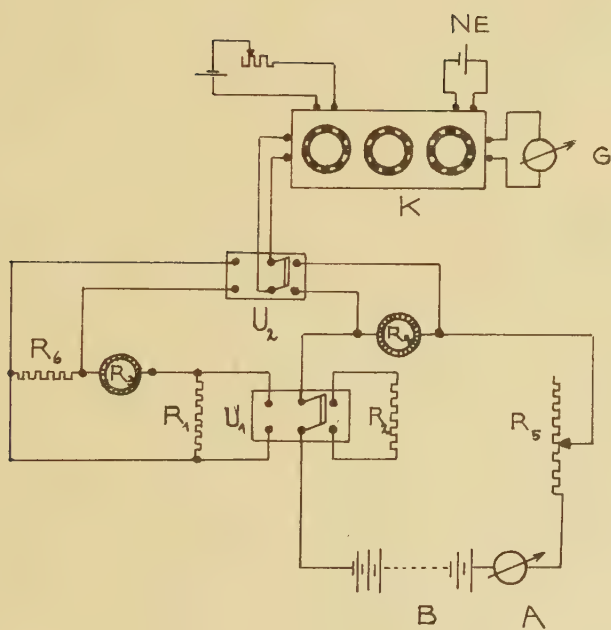
$$Q_{\text{Eich}} = L = j \cdot J \cdot U \cdot t$$

j = mechanisches Wärmeäquivalent

Der Heizwiderstand H in S betrug ungefähr 120 Ω . (Abb.7).

Das Messinggefäß M besaß drei 100 mm lange dünne Messingfüße.

Abb. 7



Zu Abb. 7

Stromkreis zur genauen Messung von J.U.

- A = Amperemeter
- R_2 = Ballastwiderstand
- R_1 = Heizwiderstand des Kalorimeters
- R_5 = Schiebewiderstand zur Einregulierung des Heizstroms
- B = Akkumulatorenbatterie
- U_1 = Umschalter vom Heizwiderstand auf den Ballastwiderstand
- R_4 = Normalwiderstand im Hauptstromkreis (0,1 Ohm); aus dem Spannungsabfall zwischen den Enden von R_4 wird die Stromstärke errechnet.
- R_3, R_6 = Spannungsteiler mit Normalwiderständen, der Spannungsabfall zwischen den Enden von R_6 dient zur Errechnung der Heizspannung
- U_2 = Umschalter zur wahlweisen Messung des Spannungsabfalls an R_4 bzw. R_6
- K = Kompensationsapparat (Potentiometer)
- NE = Normalelement
- G = Galvanometer

Das wasserdicht verschraubte Gefäß M wurde in die Mitte eines Flüssigkeitsthermostaten gestellt. Der Wasserspiegel wurde so eingestellt, daß er sich 30 mm über dem Deckel D befand, die Rohre Q, R und P also noch 20 mm darüber herausragten. Das Gefäß M wurde also auf allen Seiten gleichmäßig von dem mittels eines Rührers zwecks Durchmischung der Badflüssigkeit erzeugten, ständigen Wasserstromes umflossen. Die Temperatur des Thermostaten wurde mittels eines Toluolreglers auf $\pm 1,5 \cdot 10^{-3}^{\circ}\text{C}$ genau konstant gehalten, und zwar auf einer festen Temperatur zwischen 25° und 26° C. Die hohe Temperaturkonstanz des Thermostaten ist notwendig, da ja durch Schwankungen der Thermostatentemperatur die Messung von $(\vartheta_k - \vartheta_0)$ unmittelbar beeinflußt und beeinträchtigt würde.

Toluol besitzt nahezu den zehnfachen Ausdehnungskoeffizienten wie Quecksilber, dafür aber eine wesentlich geringere Wärmeleitfähigkeit als Hg. Die Oberfläche des Reglers muß daher möglichst groß sein, und der Regler selbst aus einem möglichst gut wärmeleitenden Material gebaut sein. Der in dieser Arbeit verwendete Regler bestand aus einer Kupferschlange, deren innerer Rohrmesser 5 mm betrug; die Wandstärke des Rohres betrug 0,5 mm. An die Cu-Schlange war ein Glas-U-Rohr angeschmolzen (bzw. mit Araldit angekittet), das eine Quecksilberfüllung zur Erreichung der Kontaktgebung besaß. Der Gesamteinhalt des Reglers betrug ungefähr 200 cm^3 .

Die obere Hälfte des einen Schenkels des U-Rohres war zu einer Kapillare von 1 mm Durchmesser ausgebildet, in die ein Platindraht von 0,5 mm Durchmesser als Kontakt hineinragte. Der zylindrische Heizkörper des Thermostaten berührte auf einer Seite den Regler, hatte also direkten Kontakt zu ihm, wodurch der Regler schnell auf die Heizleistung ansprach. Der Rührmotor war an der Zimmerwand starr befestigt und durch einen Keilriemen mit dem Rührer

verbunden. Durch geschickte Straffung dieses Keilriemens konnte der ganze Thermostat ständig erschüttert werden. Nur durch die ständige Erschütterung des Reglers war es möglich, diese hohe Temperaturkonstanz zu erreichen. Denn dadurch wurde die Quecksilberkuppe in der Kapillare des Toluolreglers zu Oszillationen um die in die Kapillare ragende Spitze des Platindrahtes gezwungen, wodurch die Zahl der Kontakte (und Unterbrechungen) vergrößert wurde. Bei kleiner Heizleistung wurden so Heiz- und Totzeiten von 2 bis 3 sec erreicht.

Die Heizleistung des Thermostaten konnte mittels dreier Hochlastpotentiometer von 500 Ω Widerstand der jeweiligen Raumtemperatur angepaßt werden. War die Raumtemperatur viel niedriger als 25° C, dann war eine große Heizleistung erforderlich, wick sie aber nur wenig von 25° C ab, dann genügte eine geringe Heizleistung ($\frac{1}{2}$ Watt). Die Amplitude A der Temperaturschwankung des Thermostaten ist nach der Gleichung

$$A = L \cdot \frac{\Delta t_{\text{Heiz}}}{\Delta t_{\text{Tot}}}$$

proportional der Heizleistung L und dem Quotienten aus Heizzeit (Δt_{Heiz}) und Totzeit (Δt_{Tot}). Äußerst geringe Heizleistung L (was man zur Aufrechterhaltung höherer konstanter Temperaturen durch intermittierende Heizung erreichen kann) und Gleichheit von Heizzeit und Totzeit ergeben also die geringste Temperaturschwankung.

Überdies wirkt die große Masse des Messingkörpers M (ungefähr 8 kg Gewicht) dämpfend auf die vom Flüssigkeitsthermostaten auf M übertragene Amplitude der Temperaturschwankung. Die Schwankungen der Temperatur von M sind also geringer als die des Bades.

Das Thermostatenbad war nach allen Seiten gut wärmeisoliert gegen die Umgebung.

Das Kalorimeterreaktionsgefäß S (Abb.3 und 4):

In Abb.3 ist das Kalorimeterreaktionsgefäß S dargestellt. Sein Mantel besteht aus einem Hohlzylinder Z aus Kupfer von 1 mm Wandstärke. Z sitzt gut passend im Kalorimetergefäß K und kann leicht aus demselben wieder entnommen werden. In Z befindet sich ein Kupferhohlzylinder Y von 40 mm Außendurchmesser und 0,5 mm Wandstärke, der durch den Ring X zentrisch im Innern gehalten wird. X und Y können leicht voneinander getrennt werden. Y besitzt oben eine konische Erweiterung. In Y sitzt gut passend eine Waagschale W aus 1 mm starkem Kupferblech. W dient zur Aufnahme der Austauschersubstanz und kann bequem herausgenommen und eingebracht werden. Die Einwägung der Substanz erfolgt mittels der Mettlerwaage im Innern der klimostatisierten Dry-Box. Auf der konischen Erweiterung von Y liegt das nach unten konisch verjüngte Reaktionsflüssigkeitsgefäß N. N besitzt unten zentrisch eine Bohrung von 8 mm Durchmesser mit einem kurzen Ansatzstutzen V. Oben besitzt N ebenfalls zentrisch eine Bohrung, durch die der Gummistopfen T ins Innere von N hineinragt. Im Gummistopfen T steckt ein zylindrisches Messingröhrchen C, das oben zugelötet ist und unten etliche kleine Bohrlöcher besitzt. Ganz unten besitzt das Röhrchen ein Gewinde, auf das eine 2 mm starke Messingplatte P von 7 mm Durchmesser aufgeschraubt werden kann. Mittels eines 2 mm starken Gummipfropfens Gu von 8,2 mm Durchmesser kann das Reaktionsflüssigkeitsgefäß N unten wasserdicht verschlossen werden. Überdies wird der Gummipfropfen Gu noch mit einer dünnen Schicht UHU-Hart mit dem Ansatzstutzen N verklebt, so daß ein absolut luftdichter Verschuß gewährleistet ist. N ist zu $\frac{3}{4}$ seines Inhalts mit destilliertem Wasser gefüllt ($10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$). Zwischen Deckel J und N befindet sich eine dünne Kupferblechscheibe PLa von 30 mm Durchmesser und 0,5 mm Dicke. Sie kann durchgebogen werden,

so daß sie, wenn N auf Y aufliegt, N und J gut berührt, was zur Herstellung eines guten Wärmekontaktes zwischen beiden unbedingt erforderlich ist. Denn der Gummidichtungsring Ri zwischen J und Z wirkt ja wärmeisolierend. Es ist aber eine Grundforderung des Wärmeflußkalorimeters, daß alle Teile aus gut wärmeleitendem Material bestehen, damit das Auftreten eines Temperaturgradienten im Kalorimetergefäß (K + S) vermieden wird. Die Oberfläche des Kalorimeters, deren Temperatur ja mit der Thermosäule gemessen wird, muß dieselbe Temperatur haben wie das Innere von (K + S). Der Gummistopfen T mit Röhrchen C geht auch durch die Mitte von P und J hindurch, und zwar zentrisch, und ragt einige mm über den Deckel J heraus. T sitzt gut passend und damit dichtend (luftdicht) sowohl in N als auch im Deckel J. Mittels der Schrauben Sch. kann das ganze Gefäß luftdicht verschlossen werden.

Auf den Kupferzylinder Y ist außen ein 10 mm breites Band aus einer sehr dünnen Glimmerfolie aufgeklebt. Auf diesem wird die Heizwicklung - einige Meter oxydierter Konstantandraht von 0,10 mm Durchmesser - aufgewickelt. Sie besitzt einen Widerstand von ungefähr 100 Ω . Im Deckel J ist eine Aussparung Sp, im darunter liegenden Oberrand von Z eine kleine Bohrung, durch die elektrisch isoliert die Zuführungsdrähte von der Spannungsquelle zur Heizwicklung eingeführt sind. Diese Bohrung in Z wird mit UHU-Hart luftdicht verschlossen. Die Oberfläche der Heizwicklung wird durch eine dünne Wachsschicht gegen Feuchtigkeitseinflüsse geschützt.

Durch Herabdrücken des Röhrchens C wird der Gummiring Gu von der Messingplatte P durchgedrückt und fällt nach unten. P ragt nun etwas über den unteren Rand von V herunter. Dadurch kann nun das destillierte Wasser in N (N ist nicht ganz voll) in die Waagschale W herabströmen, und die Reaktion mit der Austauschersubstanz beginnt.

c) Beschreibung des Meßvorganges und seiner Auswertung

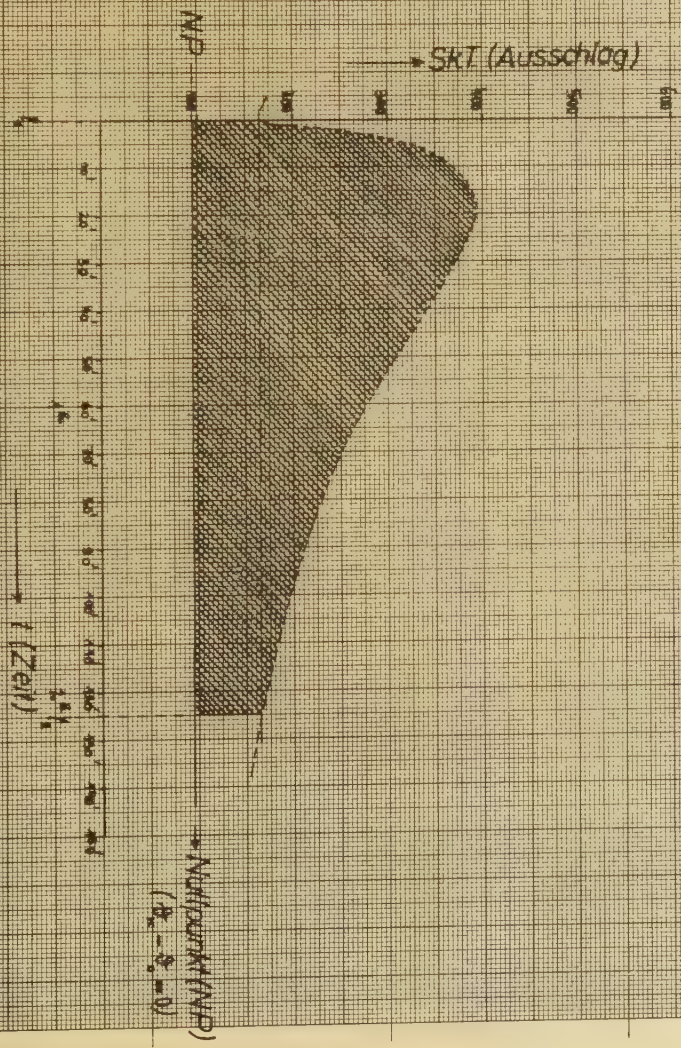
In der Dry-Box werden die Teile a, b und c (Abb.4) des Kalorimeterreaktionsgefäßes S sowie die eingebrachte Mettlerwaage 36 Stunden lang über Phosphorpentoxyd bei ständiger Ventilation getrocknet. Mit der Ventilation beginnt man erst, wenn das P_2O_5 bereits eine dünne Haut hat, damit kein P_2O_5 in der Dry-Box umhergeblasen wird; die gründliche Trocknung der Gefäßteile ist unbedingt erforderlich, sonst könnten geringste Wasserreste an den Teilen a, b und c die Messung verfälschen. Zu Beginn des Trockenvorganges wurde aus der Klimakammer ein Klimakammergefäß entnommen, ohne daß der Inhalt des betreffenden Kammergefäßes mit der Außenluft in Berührung gekommen ist. Das Klimakammergefäß wird ebenfalls in die Dry-Box gebracht. Nach 36 Stunden Trockenzeit wurde dann das P_2O_5 durch eine Schale mit gesättigter Salzlösung und zwar mit derselben Lösung wie sie sich in der Klimakammer befand, ersetzt. Dann wurde unter kräftiger Ventilation abgewartet, bis die Luft in der Kammer den Dampfdruck über der gesättigten Salzlösung angenommen hatte. Dies war nach 2 - 3 Stunden erreicht. In der Klimakammer herrschte der Dampfdruck von Salzlösungen von $25^{\circ} C$ Temperatur. Da sich die Dry-Box nicht in einem auf $25^{\circ} C$ thermostatisierten Raum befand, kamen Abweichungen von diesem Sollwert bis zu $7^{\circ} C$ vor. Doch ändert sich der Dampfdruck der Lösung bei dieser Temperaturänderung äußerst wenig, so daß man in Klimakammer und Dry-Box nahezu die gleichen Dampfdruckverhältnisse hat. Nach Erreichen der betreffenden relativen Feuchte (Präzisionshygrometer bleibt auf konstantem Wert) wird der Ventilator abgeschaltet. Dann werden vom Experimentator mittels der Gummihandschuhe die Manipulationen im Innern der Kammer vorgenommen. Zuerst wird mit der Mettlerwaage die Waagschale a ohne Substanz gewogen. Dann wird das Klimakammergefäß geöffnet und der

in ihm befindlichen Silberschale Austauschersubstanz entnommen und in a eingebracht. Hierauf wird a erneut gewogen. Die Gewichts Differenz zwischen a mit und a ohne Austauschersubstanz ergibt das Gewicht der beim Versuch verwendeten Austauschermenge.

a wird nun in b eingebracht, Teil c wird darauf gegeben und mittels zweier Eisenzwingen luftdicht auf b aufgeschraubt. Dann wird das Gesamtgefäß S der Dry-Box entnommen und im Außenraum mittels der Schrauben Sch sofort verschraubt. Dann werden die Zwingen wieder gelöst. Anschließend bringt man das Gefäß S in das Kalorimetergefäß K und verlötet die durch den Kamin P eingeführten Zuleitungsdrähte von der Heiz-Spannungsquelle mit den aus dem Gefäß S herausragenden 0,5 mm starken Zuleitungsdrähten zur Heizwicklung im Innern von S. Der Deckel D von M mit dem Stab A wird nun aufgeschraubt und anschließend das ganze Kalorimeter in das Thermostatenbad gestellt, dessen Flüssigkeitsspiegel 30 mm über dem Deckel D steht, so daß die Kamine O, P und R noch 20 mm herausragen. Nach 6 bis 7 Stunden ist die Temperaturdifferenz zwischen K und M Null geworden. Das thermische Gleichgewicht ist erreicht. Der Zeigerausschlag des Galvanometers steht auf Skalenteil Null (Nullpunkt). Nun steckt man über die Heizwicklung H eine kleine Energiemenge in das Kalorimeter und erreicht dadurch, daß das Galvanometer beispielsweise um 100 Skalenteile maximal ausschlägt. Die Heizung ist wieder abgeschaltet, das Kalorimeter (K + S) kühlt sich ab, d.h. der Galvanometerausschlag geht zurück. Man wartet nun beispielsweise bis der Galvanometerausschlag auf 50 Skalenteile zurückgegangen ist und beginnt in diesem Augenblick mit der Messung der Reaktionswärme.

Die Messung wird begonnen, indem man mittels des im Deckel D von M befindlichen Kunststoffstabes A das Röhr-

Abb. 6



chen C von S herunterdrückt. Hierdurch fällt die Gummiplatte Gu nach unten auf den Austauscher und das dest. Wasser in N kann nun zur Austauschersubstanz gelangen; die Reaktion beginnt (Zeitpunkt t_1). Man registriert nun den Galvanometeraussschlag in Abhängigkeit von der Zeit. Der Ausschlag wird zunächst größer und nach Beendigung der Reaktion wieder kleiner. Man registriert den Ausschlag solange, bis er wieder auf 50 Skalenteile zurückgegangen ist. Hier wird die Registrierung abgebrochen (Zeitpunkt t_2). Denn jetzt steckt im Kalorimeter nur noch dieselbe Energiemenge wie die, die im Zeitpunkt t_1 in ihm war und die von außen hineingesteckt worden war. Sie fließt sehr langsam nach außen ab und könnte nur ungenau registriert werden. Durch den hier angewandten Trick wird also die Genauigkeit der Methode vergrößert und überdies die Dauer des Meßvorganges verkürzt. Jetzt ergibt sich die Reaktionswärme durch Integration über die Ausschlag-Zeit-Kurve von t_1 bis t_2 und zwar über den jeweiligen Ausschlag bezogen auf den Nullpunkt (und nicht auf den Skalenteil 50). Das Integral wird also repräsentiert durch die Fläche, die begrenzt wird von den Ordinaten bei t_1 und t_2 (t_1 und t_2 Abszissenwerte), von der Abszisse beim Ordinatenwert Null (Nullpunkt) und von der Ausschlag-Zeit-Kurve. In Abb.6 ist eine Ausschlag-Zeit-Kurve dargestellt.

Anschließend an die Messung der Reaktionswärme wurde eine Eichmessung durchgeführt, und zwar wiederum vom Skalenteil 50 aus startend. Die Eichenergie pro Zeiteinheit (bzw. die Heizleistung) wurde so bemessen, daß bei der Eichung möglichst genau derselbe Kurvenlauf wie bei der Messung der Reaktionswärme erreicht wurde. Dadurch werden beide Messungen unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und etwaige Meßfehler eliminiert.

Die Reaktionswärme ergibt sich dann nach der Beziehung

$$Q_{\text{Reaktion}} = \frac{F_{\text{Reaktion}}}{F_{\text{Eich}}} \cdot Q_{\text{Eich}}$$

Durch Messung von Heizstrom, Heizspannung und Heizzeit kann die Eichenergie Q_{Eich} leicht bestimmt werden (Schaltung siehe Abb.7).

Die Integrale über die Ausschlag-Zeit-Kurven bei der Reaktion (F_{Reaktion}) und bei der Eichung (F_{Eich}) können ebenfalls leicht bestimmt werden, und zwar mit Hilfe eines Präzisionsplanimeters des Instituts für angewandte Mathematik der T.H. München. Die Flächen werden also durch graphische Integration bestimmt. Aus obiger Beziehung ergibt sich dann Q_{Reaktion} , das ist die Reaktionswärme, und zwar in cal pro g Austauscher des betreffenden partiellen Absorptionswassergehaltes. Q_0 sei die auf die Gewichtseinheit des volltrockenen Austauschers bezogene Absorptionswärme.

$$Q_0 = \frac{Q}{m_0} \quad \text{cal pro g}$$

Durch Rechnung ergibt sich hieraus

$$w' = \frac{Q_e}{BW} \quad \text{kcal pro Val Ion}$$

das ist die pro Val Ion entstehende Absorptionswärme beim Übergang vom Teilabsorptionszustand zum Vollabsorptionszustand. BW ist der Beladungswert.

Fehlergrenzen

Gegenüber unseren früheren kalorimetrischen Messungen (Lit.4, Lit.5), bei denen die Austauscherproben bestimmten konstanten Absorptionswassergehaltes bei der Überführung ins Kalorimeter infolge meßtechnischer Unzulänglichkeiten mehrmals mit der Außenluft in Berührung kamen, sind bei dem in dieser Arbeit verwendeten speziell konstruierten Kalorimeter und der speziell konstruierten Klimakammer (sowie der Dry-Box) alle diese Fehler bei der Überführung von Austauscherproben definierten Absorptionswassergehaltes ins Wärmeflußkalorimeter eliminiert. Bis auf einen Fehler: Zur Gewinnung volltrockener Austauscherproben mußten die Proben im Vakuumofen getrocknet werden. Zur Entnahme der Austauscherproben mußte das Vakuum im Ofen durch Einlassen von Außenluft aufgehoben werden, wobei die volltrockenen Proben mit der Außenluft in Berührung kamen. Um den Fehler möglichst klein zu halten, wurde die Luft durch ein 1 m langes, mit CaCl_2 dicht gefülltes, Rohr von 50 mm Innendurchmesser in langsamem Strome in den Vakuumofen eingelassen. Durch dieses Verfahren wurde die eingelassene Luft jedoch nur unvollständig vorgetrocknet und die Austauscherproben konnten aus dieser Luft bereits Spuren von Wasser absorbieren.

Um einen Eindruck von der Größe des Fehlers zu erhalten, wurden die sehr wichtigen integralen Absorptionswärmen je dreimal gemessen. Hierbei ergaben sich z.B. für S 100-H folgende 3 Werte: 55,50 cal/g; 56,10 cal/g; 56,50 cal/g für Q_{integral}/m_0 .

Bildet man den Mittelwert, so ergibt sich 56,05 cal/g. Dieser Wert ist also mit einem relativen Fehler von $\pm 1\%$ behaftet. Es wurde gefunden, daß bei allen integralen Absorptionswärmen der relative Fehler ungefähr $\pm 1\%$ beträgt.

Der Fehler der partiellen Absorptionswärme $Q' = Q_{\text{Reaktion}}/m_0$ ergibt sich aus folgender Abschätzung:

Es gilt

$$Q_{\text{Reaktion}}/m_0 = 1/m_0 \frac{F_{\text{Reaktion}}}{F_{\text{Eich}}} \cdot Q_{\text{Eich}}$$

Q_{Eich} : Die Eichenergie kann durch genaue Messung der Stromstärke und der Spannung mittels eines Kompensationsapparates und durch genaue Zeitmessung mit einer Stoppuhr (15 min auf Bruchteile einer Sekunde genau), auf ± 1 % genau gemessen werden.

F_{Reaktion} : Die Fläche unter der Temperatur-Zeit-Kurve wurde mit dem Präzisionsplanimeter (Ablesegenauigkeit = 1 mm^2) je 2mal bestimmt und der Mittelwert genommen. Die beiden Werte weichen um ungefähr 20 mm^2 voneinander ab. Die Größe der Fläche lag im Durchschnitt zwischen 60 und 80 cm^2 . Der Mittelwert für die Fläche ist also mit einem relativen Fehler von $\pm 1,5$ % behaftet.

F_{Eich} : Relativer Fehler ebenfalls $\pm 1,5$ %.

Damit ergibt sich der relative Gesamtfehler von

$$Q' = Q_{\text{Reaktion}}/m_0 \text{ zu } \pm 5 \text{ \%}.$$

Q_{integral}/m_0 : Im relativen Fehler von Q_{integral}/m_0 von $\pm 1\%$ ist dieser relative Fehler von 5 % bereits mitenthalten. Daneben ist darin noch der Fehler, der durch Absorption geringster Spuren von Wasser durch den vollstrockenen Austauscher entsteht, enthalten.

$W(n)$ ergibt sich aus diesen Werten wie folgt durch Division mit dem Beladungswert BW:

$$w = \frac{Q_{\text{integral}}/m_0 - Q_{\text{Reaktion}}/m_0}{\text{BW}}$$

BW: Die Beladungswertbestimmung konnte durch Titration auf ± 1 % genau durchgeführt werden.

Mithin ergibt sich ein gesamter relativer Fehler für die partielle Absorptionswärme $w(n)$ von $\pm 2,5$ %.

III. Die Absorptionswärme von H- und K-beladenen Kunstharz- austauschern bei der Wasserabsorption

Wir ermitteln nun die Wärmetönung unserer Austauscher in Abhängigkeit von der aufgenommenen Molzahl an Wasser je Ion. Um diese Kurven der Absorptionswärme zu erhalten, messen wir die partiellen Wärmetönungen, die auftreten, wenn wir Austauscherproben verschiedenen, jeweils definierten Absorptionswassergehaltes (teilgesättigte Proben), die durch Präparation in der Klimakammer erhalten wurden, im Wärmeflußkalorimeter unter Zugabe von Wasser zur Reaktion kommen lassen. Es findet dann der Übergang vom partiellen Absorptionszustand zum Vollabsorptionszustand statt. Die hierbei auftretenden Wärmetönungswerte seien mit $w'(n)$ bezeichnet. W_J sei die integrale Wärmetönung, die auftritt, wenn wir einen vollständig getrockneten Austauscher bis zur Sättigung Wasser absorbieren lassen. Dann erhalten wir die jeweilige Wärmetönung, die ein vollstrockener Kunstharz-kationenaustauscher bei der Aufnahme einer bestimmten Anzahl n von Wassermolekülen pro Ion (Ankergruppe) entwickelt, aus der Gleichung

$$w(n) = W_J - w'(n)$$

In Diagramm 1 bis 7 sind die Absorptionswärmen als Funktion der vom Austauscher aufgenommenen Molzahl an Wasser pro Austauscheräquivalent dargestellt (mit den Meßpunkten).

Diagramm 1 zeigt die Absorptionswärme $w(n)$ von META-H und META K sowie HP 20-H und HP 20-K. Die Wärmetönungen der H-Formen sind hier bedeutend größer als die der K-Formen. Beim HP 20-Austauscher unterscheiden sich die

integralen Absorptionswärmen von H- und K-Form um 4,3 kcal pro Val Ion, beim META-Austauscher dagegen nur um 2,25 kcal pro Val Ion.

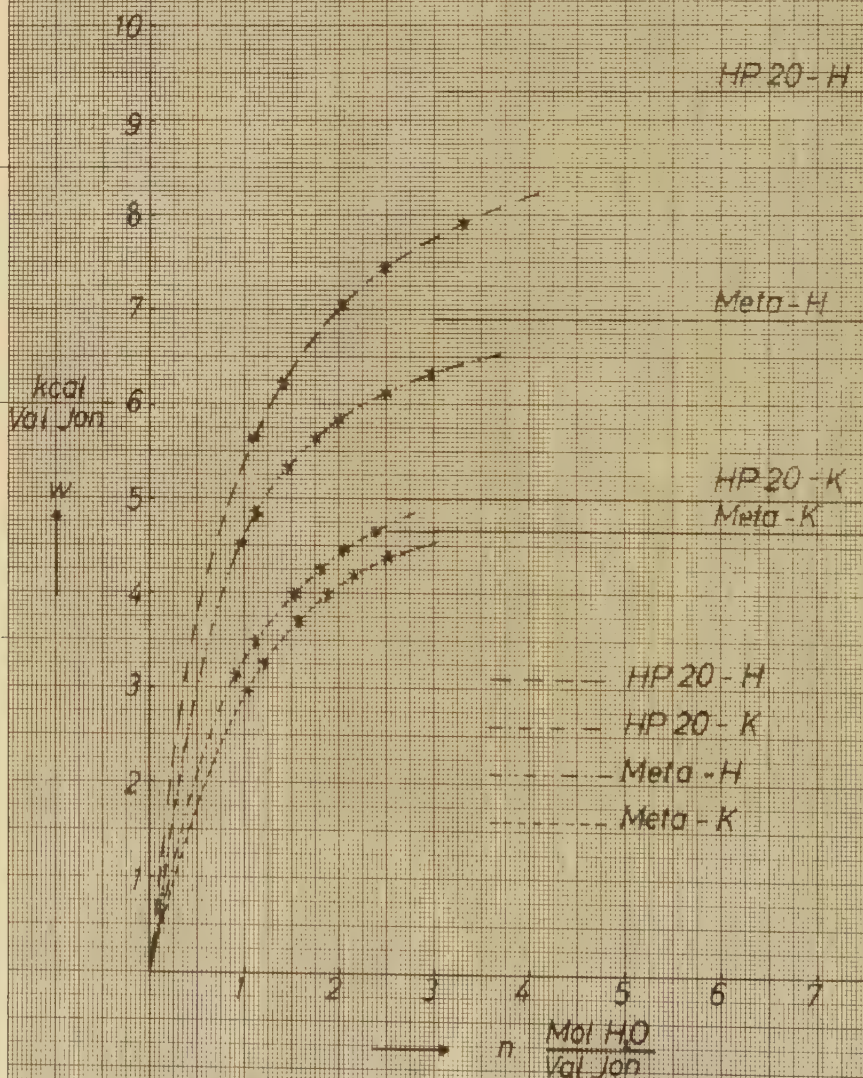
In Diagramm 2 ist die Absorptionswärme $w(n)$ für den MONOXY-H und MONOXY-K dargestellt. Hier ist im Gegensatz zum META- und HP 20-Austauscher die Absorptionswärme der K-Form größer als die der H-Form, und zwar um 2,27 kcal pro Val Ion.

Auch der SELENON-Austauscher - dargestellt in Diagramm 3 - zeigt dasselbe Verhalten. Die integrale Wärmetönung der K-Form ist hier um 3,65 kcal pro Val Ion größer als die der H-Form. Der DIOXY-H besitzt eine integrale Absorptionswärme von 3,3 kcal pro Val Ion. Der MONOXY-H dagegen hat mit 2,6 kcal pro Val Ion eine um 0,7 kcal pro Val Ion kleinere integrale Absorptionswärme. Da der DIOXY-H eine OH-Gruppe mehr besitzt als der MONOXY-H, ergibt sich hieraus grob betrachtet der Beitrag einer OH-Gruppe zur integralen Absorptionswärme. Da nun die Stellung der OH-Gruppe am Sechsering der MONOXY- oder DIOXY-Benzoesäure natürlich ebenfalls von Einfluß auf die Absorptionswärme ist, kann man hier nicht sagen, die 0,7 kcal pro Val Ion seien der Beitrag der OH-Gruppe zur Absorptionswärme schlechthin.

In Diagramm 4 ist die Absorptionswärme $w(n)$ des S 100-Na- und S 100-K-Austauschers, in Diagramm 7 die des S 100-H-Austauschers dargestellt. Beim S 100-Austauscher wird die Absorptionswärme mit zunehmendem Ionenradius - in der Reihenfolge H, Na, K - kleiner.

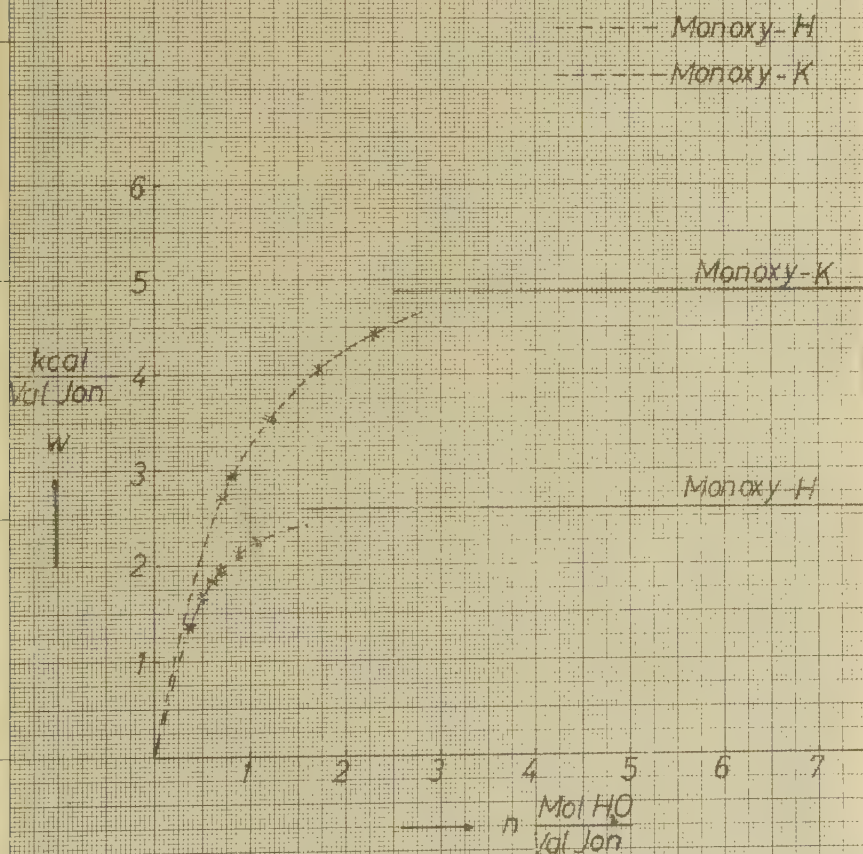
Hingegen ist beim PHOSPHON- und beim METHACRYL- Austauscher - Diagramm 5 und 6 - die Absorptionswärme der K-Form sehr viel größer als die der H-Form. So beträgt beim

Diagr. 1
 $w = w(n)$



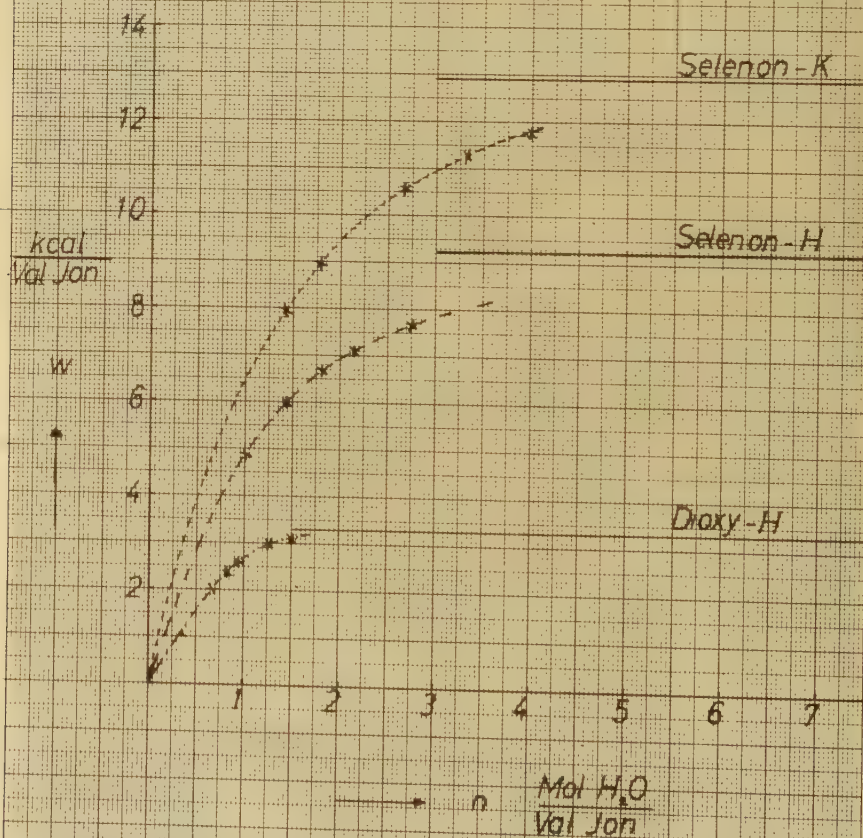
Diagr 2

$$w = w(n)$$



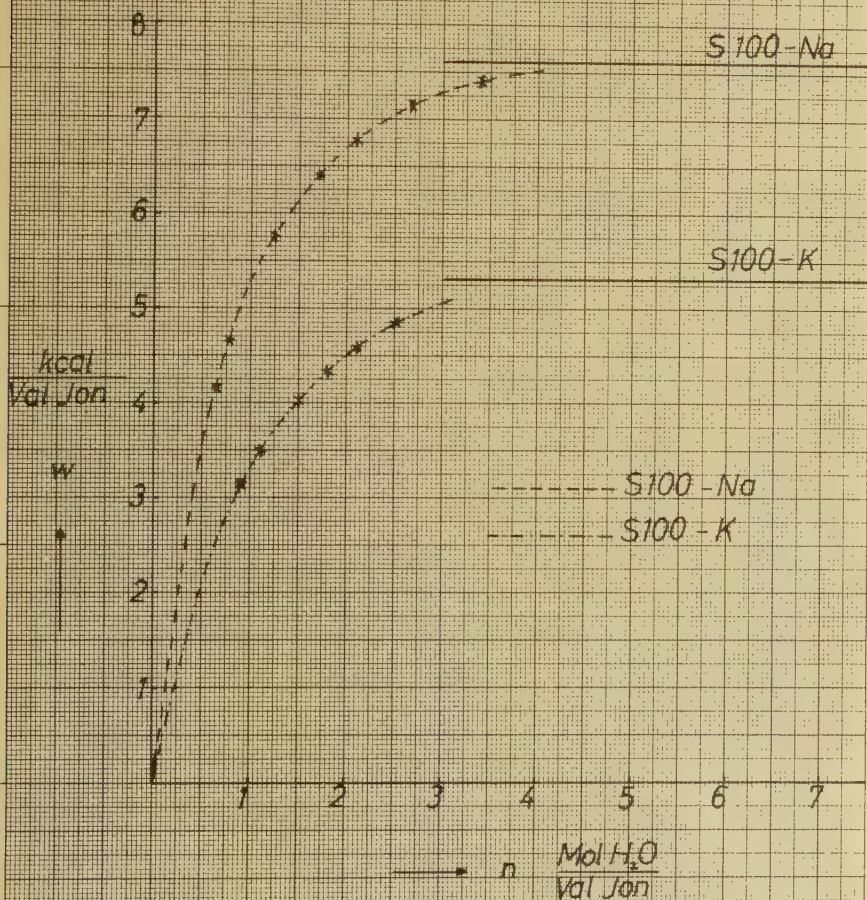
Diagr 3

$$w = w(n)$$



Diagr. 4

$$w = w(n)$$



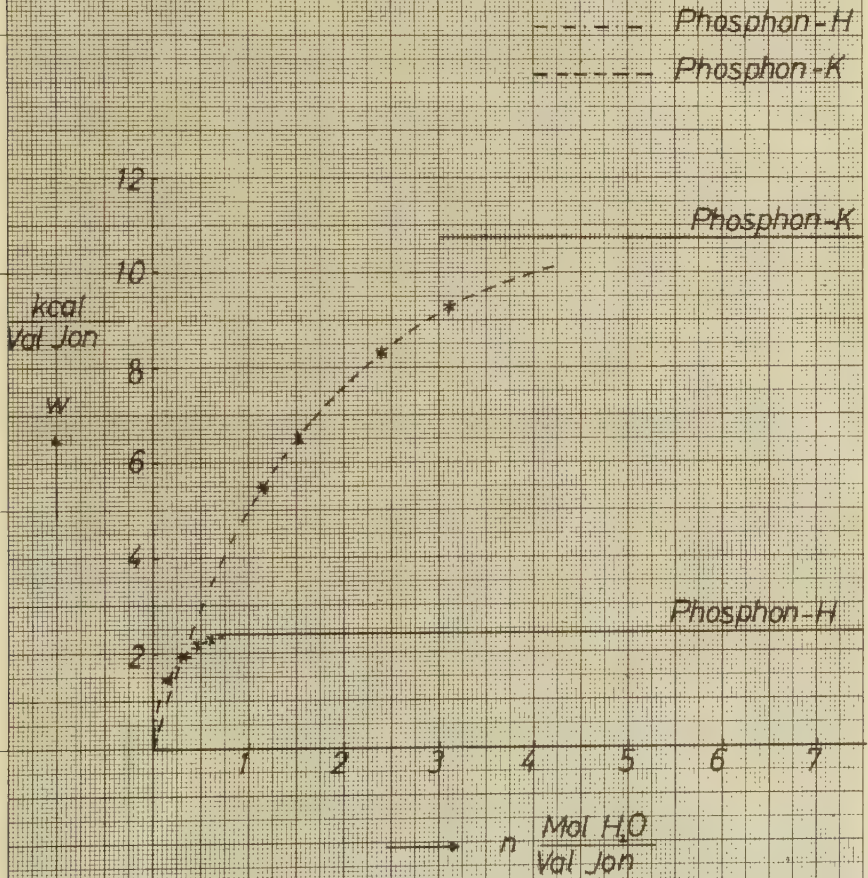
PHOSPHON-K und PHOSPHON-H der Unterschied der integralen Absorptionswärmen 8,35 kcal pro Val Ion, während beim METHACRYL-Austauscher der Unterschied nur 4,20 kcal pro Val Ion ausmacht. Die kleinste integrale Absorptionswärme besitzt der METHACRYL-H-Austauscher mit 1,25 kcal pro Val Ion. Die integralen Wärmetönungswerte von CNO-K und CNO-H unterscheiden sich um 3,82 kcal pro Val Ion, wobei CNO-K die größere Absorptionswärme aufweist.

Nun ist es interessant, die Größe der integralen Absorptionswärmen der H-Formen der Austauscher in Beziehung zu setzen zur ersten elektrolytischen Dissoziationskonstanten K_1 , der in den Austauschern enthaltenen austauschaktiven Säure (Säuregruppe). Man findet dann, daß die Größe der Absorptionswärme mit der Säurestärke parallel geht.

Von den betrachteten organischen Säuren besitzt die Methacrylsäure - wenn man an ihrer Stelle wegen der bei ihr bei der Polymerisation erfolgten Aufhebung der Doppelbindung die Dissoziationskonstante $K_1 = 9,78 \cdot 10^{-6}$ der Pivalinsäure (einer Alkyl-Essigsäure) betrachtet -, die kleinste Dissoziationskonstante und mit 1,25 kcal pro Val Ion auch die kleinste integrale Absorptionswärme. Die 3-Oxy-Benzoesäure (MONOXY-H) mit $K_1 = 8,0 \cdot 10^{-5}$ besitzt eine integrale Absorptionswärme von 2,60 kcal pro Val Ion, die 3,5-Dioxy-Benzoesäure (DIOXY-H) mit $K_1 = 9,1 \cdot 10^{-5}$ eine solche von 3,30 kcal pro Val Ion. Dagegen besitzt die Phenoxyessigsäure (CNO-H) mit der Dissoziationskonstanten $K_1 = 7,54 \cdot 10^{-4}$ eine etwas geringere integrale Wärmetönung als die Dioxy-Benzoesäure (DIOXY-H), obgleich die erste elektrolytische Dissoziationskonstante K_1 der letzteren kleiner ist. Dies mag indessen von der Verschiedenheit der Strukturparameter, etwa dem unterschiedlichen Vernetzungsgrad beider Austauscher, herrühren.

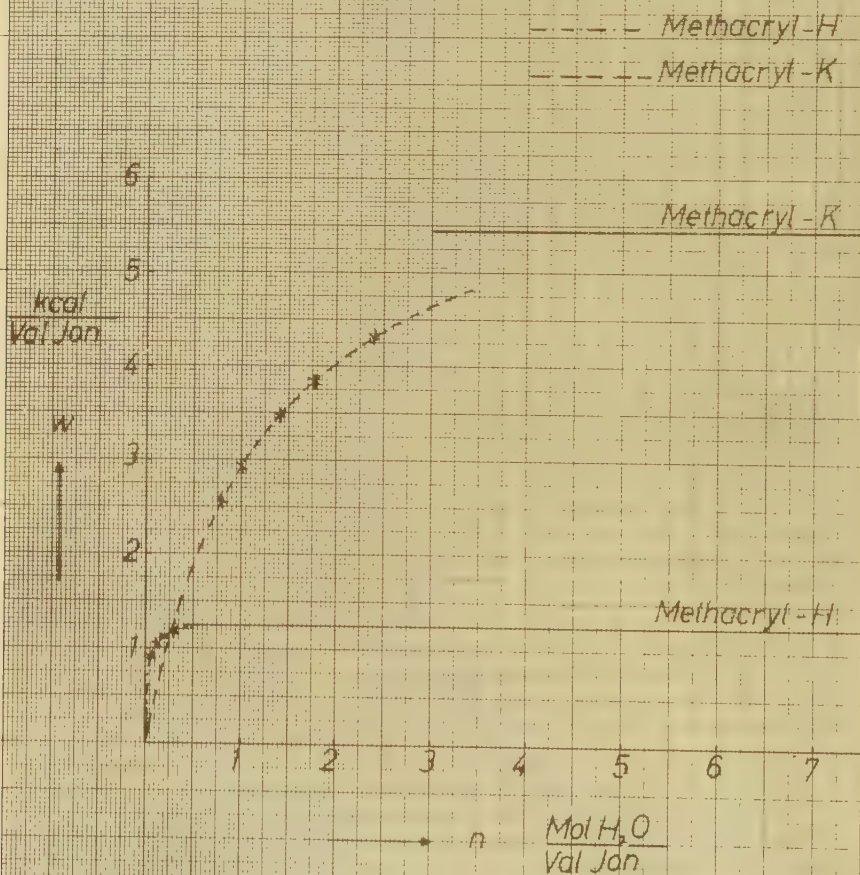
Diagr. 5

$$w = w(n)$$



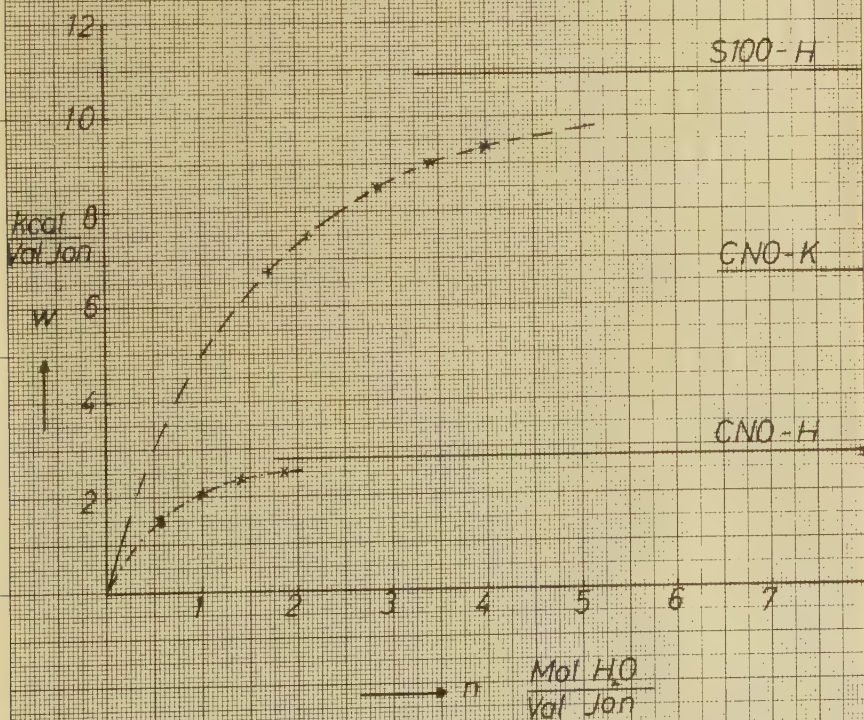
Diagr 6

$$W = W(n)$$



Diagr. 7

$$w = w(n)$$



Von den anorganischen Säuren ist die Sulfonsäure die stärkste (S 100-H, HP 20-H), gefolgt von der Selenonsäure (SELENON-H) und der Phosphonsäure (PHOSPHON-H). Dementsprechend zeigen S 100-H und HP 20-H die größten integralen Absorptionswärmen. Dichtauf folgt die des SELENON-H und weitab die des PHOSPHON-H-Austauschers.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Absorptionswärme der H-Formen der Kunstharzkationen-austauscher in starkem Maße von der Säurestärke der im Austauscher enthaltenen austauschaktiven Säuregruppe abhängig ist, und zwar ist die Absorptionswärme umso größer, je stärker die Säure ist.

Was nun die K-Formen betrifft, so ist bei den Austauschern, die Sulfonsäuregruppen enthalten (S 100, HP 20, META), die Absorptionswärme der K-Form kleiner als die der H-Form, während bei den anderen hier betrachteten, schwächere anorganische oder organische Säuregruppen enthaltenden Austauschern (SELENON, PHOSPHON, METHACRYL, MONOXY, DIOXY, CNO), die Absorptionswärme der K-Form größer ist als die der H-Form.

Die K-Formen der Austauscher können als das Salz einer starken bzw. schwachen Säure und einer starken Base (KOH) aufgefaßt werden. Entsteht das Salz (K-Form der Austauscher) aus einer sehr starken Säure und einer sehr starken Lauge, so überwiegt die Absorptionswärme der H-Form die der K-Form, haben wir jedoch das Salz einer schwächeren Säure und der starken Lauge (KOH) vor uns, so ist die Absorptionswärme der K-Form größer als die der H-Form.

B. Thermodynamische Theorie der Wasserabsorption und Dis-
=====

kussion ihrer Ergebnisse
=====

IV. Die differentielle Enthalpie der Wasserabsorption

Von weit größerem Interesse als die Absorptionswärme $w(n)$ unserer Austauscher sind die differentiellen Enthalpien, die durch Anlagerung eines Mols H_2O an ein Gramm-äquivalent Kationen mit schon vorhandenem Hydratwasser-gehalt in Freiheit gesetzt werden. Die differentielle Enthalpie stellt also die Absorptionswärme bei der Aufnahme eines Mols Wasser in einem Zustand konstanten Absorptionswassergehalts dar. Man erhält sie aus den mittels des Wärmeflußkalorimeters gemessenen Absorptionswärmekurven $w(n)$ durch Bildung des Differentialquotienten.

$$-\Delta H = \frac{dw(n)}{dn} \quad \text{Kcal pro Mol } H_2O$$

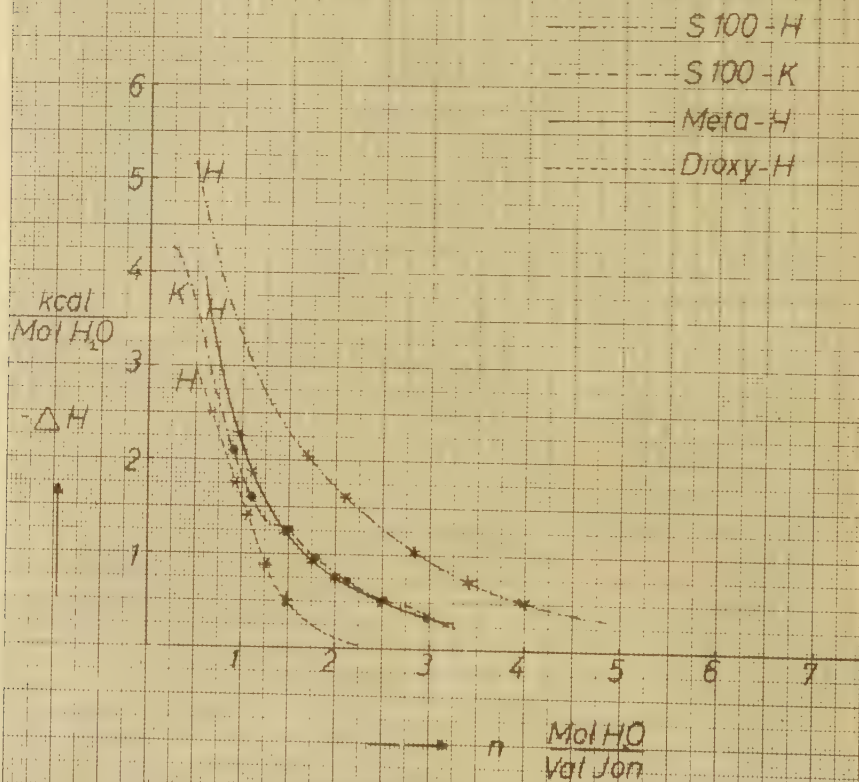
In den Diagrammen 8 bis 12 sind die graphisch aus den Diagrammen 1 bis 7 ermittelten Werte der differentiellen Enthalpie als Funktion der je Ankergruppe absorbierten Anzahl n von Wassermolekülen aufgezeichnet. Im einzelnen sind also in ihnen die differentiellen Enthalpien der H- und K-Formen der betrachteten Austauscher sowie die der Na-Form des S 100 dargestellt.

Die Kurven der H- und K-Formen der Austauscher unterscheiden sich ganz deutlich voneinander.

So zeigen die Kurven der K-Formen der Austauscher in einem engen Bereich um $n = 1,5$ und $n = 2,5$ (Mol H_2O pro

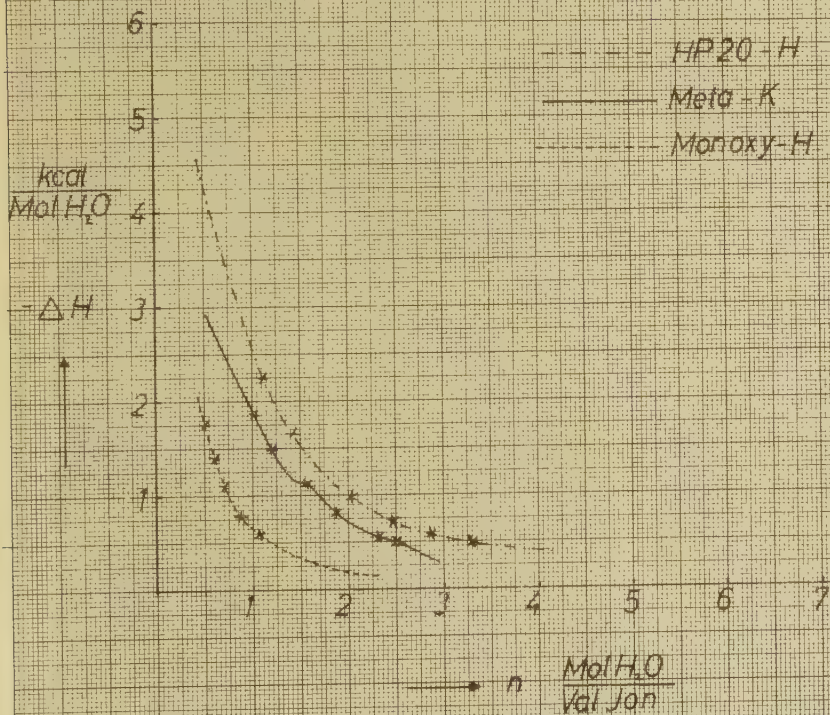
Diagr. 8

$$-\Delta H = -\Delta H(n)$$



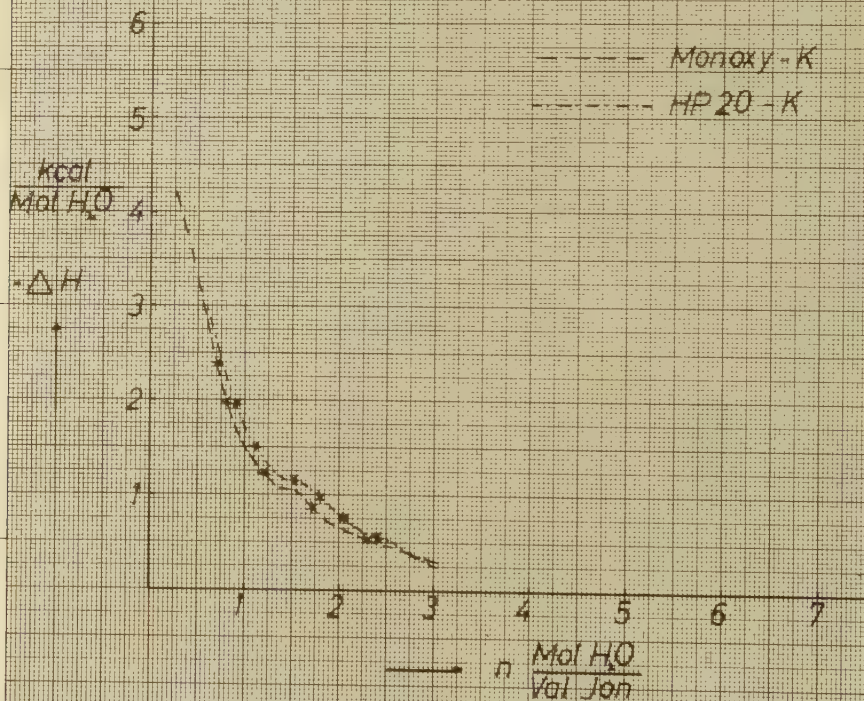
Diagr. 9

$$-\Delta H = -\Delta H(n)$$



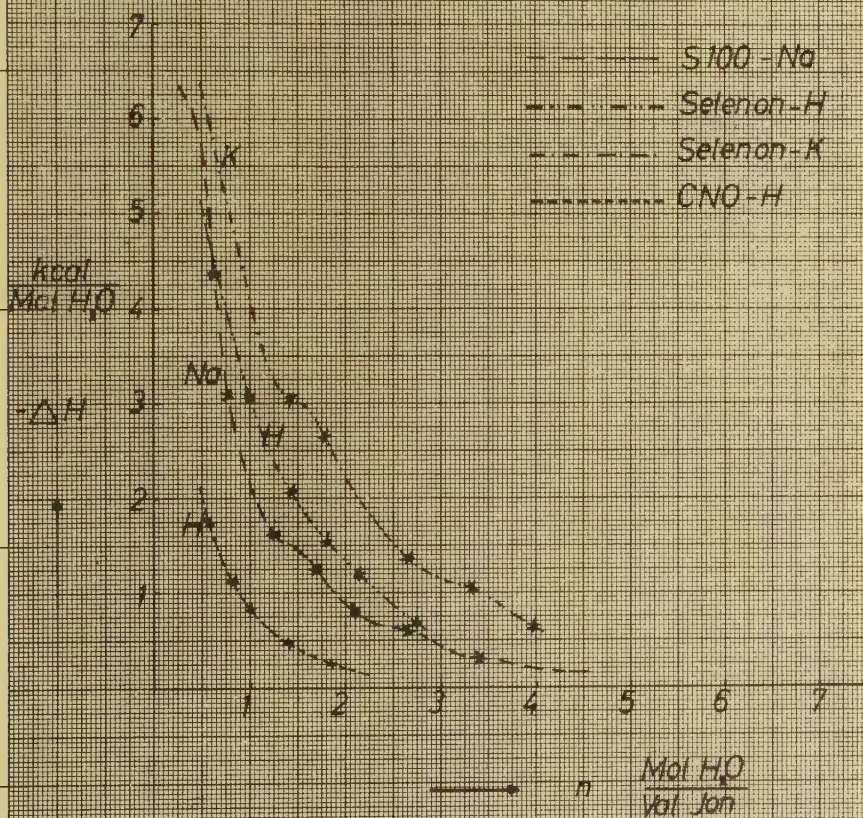
Diagr 10

$$-\Delta H = -\Delta H(n)$$



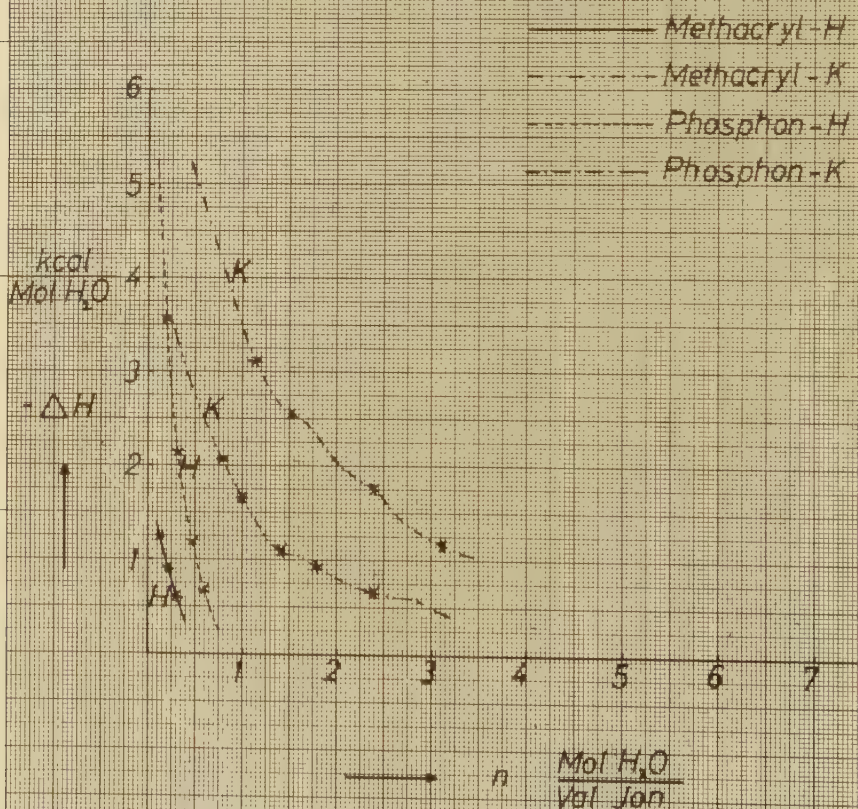
Diagr. 11

$$\Delta H = -\Delta H(n)$$



Diagr 12

$$-\Delta H = -\Delta H(n)$$



Val Ion) fast konstante $-\Delta H$ - Werte und somit prägnante Abstufungen der differentiellen Enthalpie. Der Unterschied der Werte der differentiellen Enthalpie zwischen dem ersten und zweiten angelagerten Wassermolekül je Ankergruppe ist sehr groß (4 bis 7 kcal pro Mol H_2O), der zwischen dem zweiten und dritten wesentlich kleiner (0,5 bis 1,5 kcal pro Mol H_2O). Im Bereich unter $n = 0,5$ erlauben unsere Messungen keine konkreten Aussagen. Der S 100-Na zeigt ebenfalls dieses stufenartige Absinken der differentiellen Enthalpie. Unsere Ergebnisse über die Alkali-Ionen K und Na bei den verschiedenartigsten Kunstharsaustauschern sind in Übereinstimmung mit den Befunden von Glückauf und Kitt (Lit.6) an den Alkali-Formen des Polystyrolsulfonsäure-Austauschers sowie mit den Resultaten unserer früheren Messungen (Lit.4, Lit.5).

Im Gegensatz zu den Alkali-Formen zeigen die H-Formen aller untersuchten Kunsthars-Austauscher *keine* Abstufungen in den Kurven der differentiellen Enthalpie.

Dieser überraschende Befund ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Glückauf und Kitt (Lit.6) sowie von Lapanje und Dolar (Lit.9), die bei der H-Form von Polystyrolsulfonsäure-Austauschern ebenfalls keine Stufen in den Kurven der differentiellen Enthalpie feststellen konnten.

V. Die differentielle freie Enthalpie der Wasserabsorption

In dieser Arbeit wurden zur Aufstellung der Absorptionswärmekurven die von J.W.Hartmann (Lit.2, Lit.3) für dieselben Austauscher gemessenen Wasserabsorptionsisothermen verwendet. Um die Kurven der differentiellen Entropie,

die von großem Interesse sind, ermitteln zu können, ist es notwendig, die differentielle freie Enthalpie der Wasserabsorption zu kennen. Da die isopiestic Aufnahme der Adsorptionsisothermen ein isobarer und isothermer Vorgang ist, ergibt sich nämlich als geeignetes thermodynamisches Potential zur Behandlung der Adsorption die freie Enthalpie G . Für die freie Enthalpie G_x der Austauscherphase im Gleichgewicht mit dem Wasserdampfdruck p gilt:

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = G_x - G_{x,0} = \Delta G$$

Mit p_0 wird der Normalzustand bezeichnet, auf den auch G_0 bezogen wird und der identisch ist mit dem Dampfdruck über reinem Wasser. p/p_0 entspricht dann der Feuchtigkeit f . Der Index x bezieht sich auf das Kation.

Als Beispiel ist in Diagramm 13 für den MONOXY-K und MONOXY-H aus den Wasserabsorptionsisothermen (Lit.2) die freie Enthalpie der Wasserabsorption in kcal pro Mol H_2O je Austauscheräquivalent aufgetragen und zwar bei 25°C .

VI. Die differentielle Entropie der Wasserabsorption

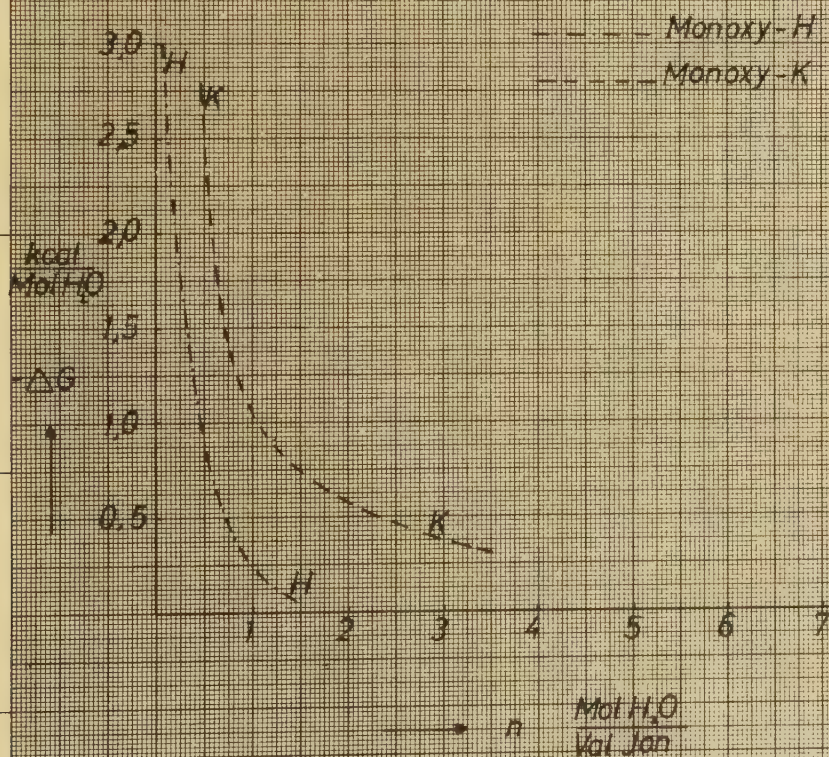
Aus den bekannten Werten für $-\Delta H$ und $-\Delta G$ läßt sich mittels der Formel

$$-\Delta S = \frac{-\Delta H - (-\Delta G)}{T}$$

$-\Delta S$ als Funktion der je Ankergruppe absorbierten Anzahl von Wassermolekülen bestimmen. $-\Delta S$ wird in cal pro Mol H_2O und pro $^\circ K$ angegeben. In den Diagrammen 14 bis 18

Diagr 13

$$-\Delta G = -\Delta G(n)$$



sind die so berechneten Entropiekurven dargestellt. Im einzelnen sind in ihnen die differentiellen Entropien der H- und K-Formen der betrachteten Austauscher sowie der Na-Form des S 100-Austauschers aufgezeichnet.

Die differentielle Entropie setzt sich nun additiv aus drei Anteilen zusammen: aus der positiven Mischungs-entropie, der negativen Quellungsentropie (Dehnungsentropie) und der negativen Orientierungsentropie. Letztere kommt dadurch zustande, daß die eintretenden Wassermoleküle sich nicht statistisch verteilen, sondern orientierte Hydrathüllen bilden, ein Effekt, der bei niedrigem Wassergehalt besonders gut ausgeprägt ist. Da die Orientierungsentropie bei kleinen n dem Betrage nach überwiegt, sind die experimentellen ΔS -Werte negativ, und zwar um so stärker, je niedriger der Wassergehalt ist.

Bei den Kurven der differentiellen Entropie macht sich nun ein noch eklatanterer Unterschied zwischen den H- und K-Formen der Austauscher bemerkbar als bei den Kurven der differentiellen Enthalpie.

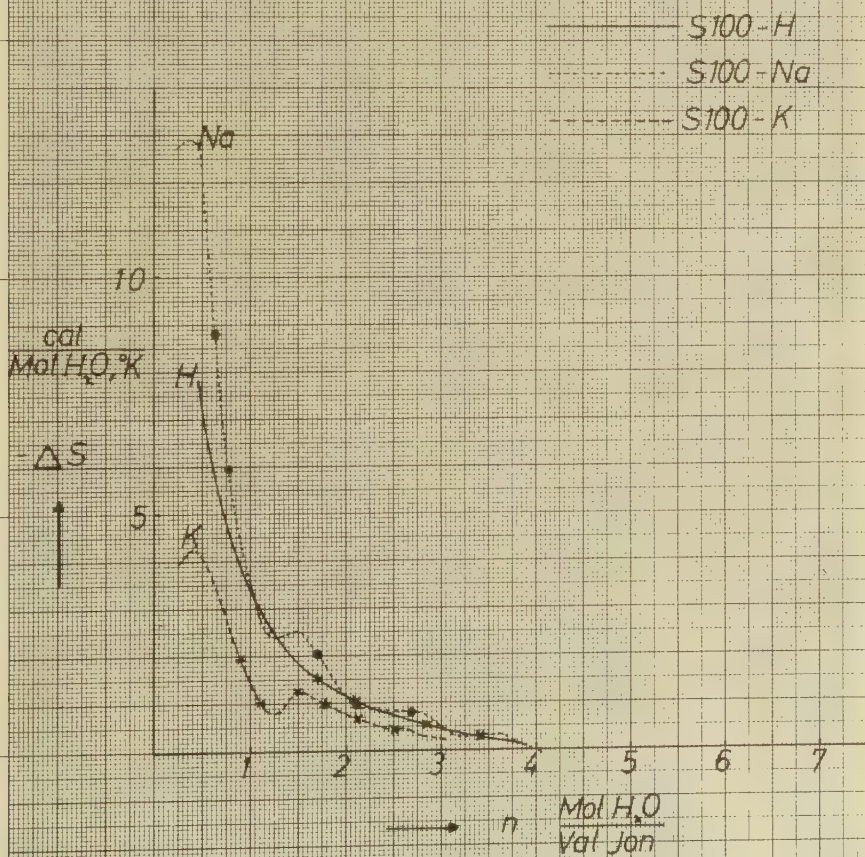
So zeigen die K-Formen aller untersuchten Austauscher und die Na-Form des S 100 bei $n = 1,5$ und $n = 2,5$ ausgeprägte Sprünge in den Kurven der differentiellen Entropie. Dieser Befund ist mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen in Übereinstimmung (Lit.6).

Im Gegensatz dazu fehlen bei den H-Formen aller untersuchten Austauscher diese Sprünge in den Kurven der differentiellen Entropie.

Dieses Ergebnis ist wiederum in Einklang mit Untersuchungen von Glückauf und Kitt (Lit.6) sowie von Lapanje und Dolar (Lit.9), die bei der Entropiekurve der H-Form des Polystyrolsulfonsäure-Austauschers ebenfalls keine Sprünge finden konnten. Dagegen finden Degenhart (Lit.5) und

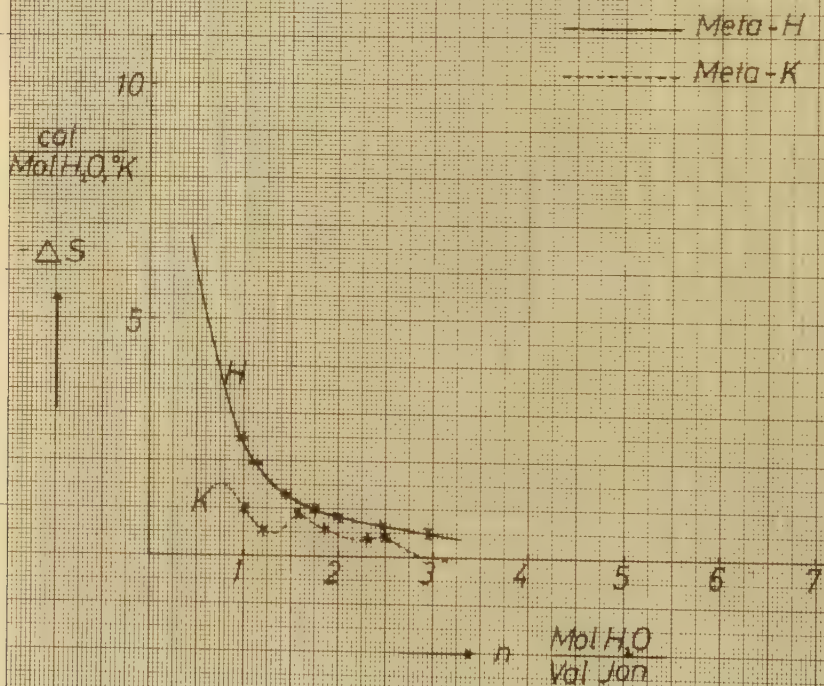
Diagr 14

$$-\Delta S = -\Delta S(n)$$



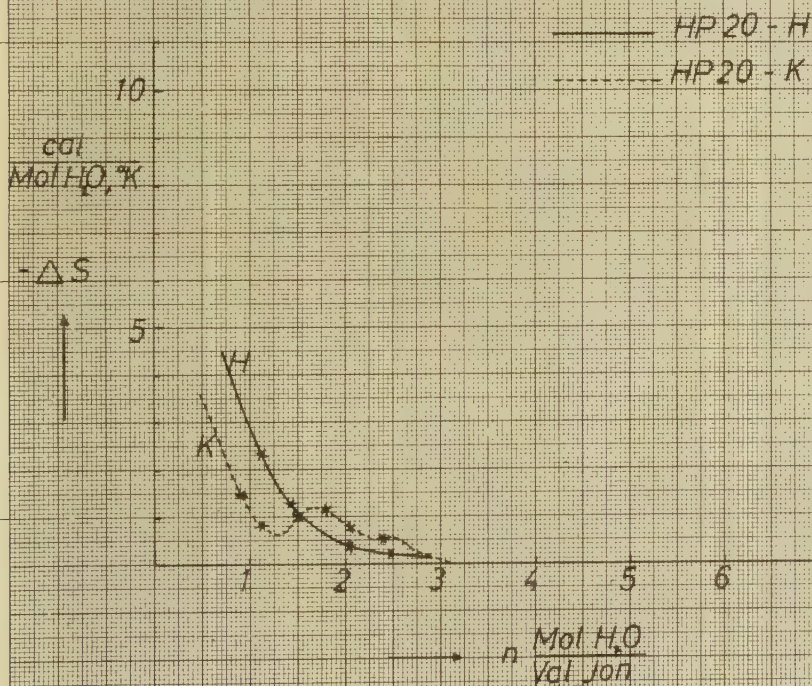
Diagr. 15

$$-\Delta S = -\Delta S(n)$$



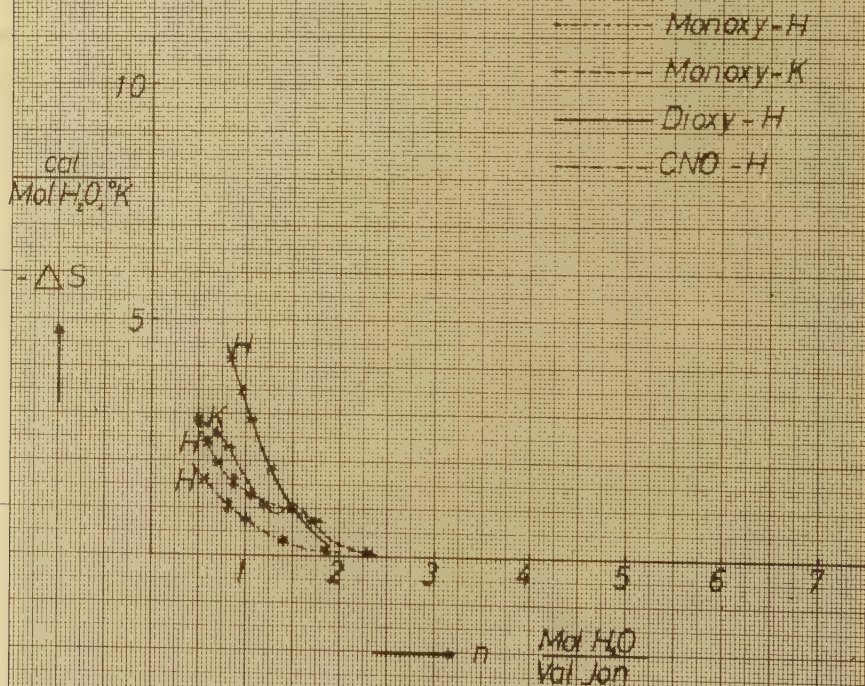
Diagr 16

$$-\Delta S = -\Delta S(n)$$



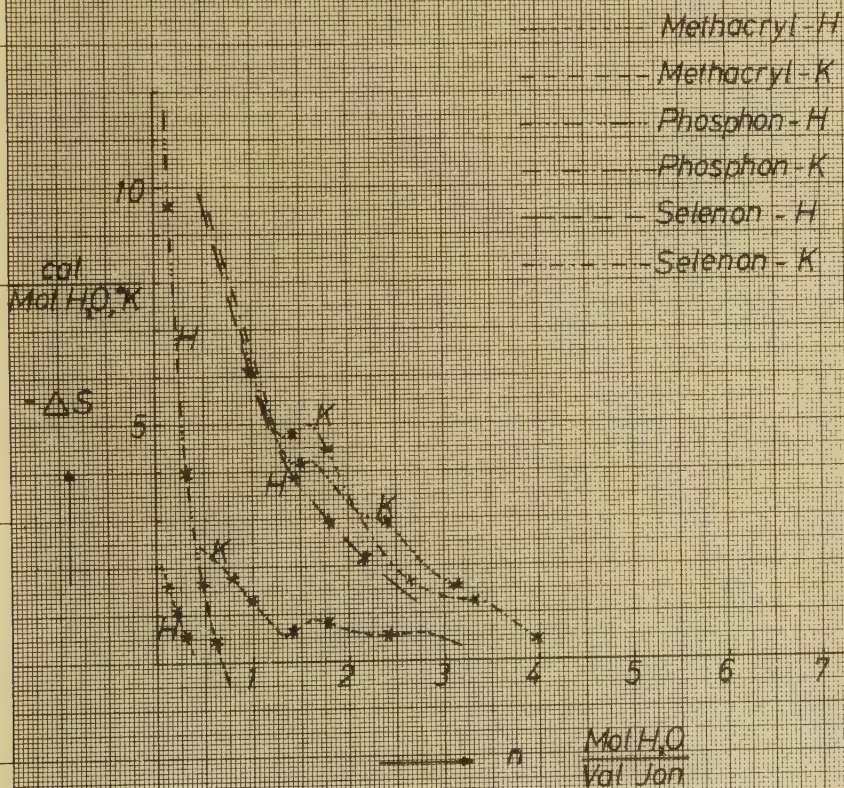
Diagr 17

$$-\Delta S = -\Delta S(n)$$



Diagr 18

$$-\Delta S = -\Delta S(n)$$



Hartmann (Lit.2, Lit.3) solche Sprünge in den Entropiekurven der H-Form der von ihnen untersuchten verschiedenartigen Austauscher, doch dürfte dies auf die von ihnen verwendete Meßmethode geringerer Genauigkeit zurückzuführen sein.

Während nun bei den K-Formen die Orientierungsentropie mit der Anlagerung je eines Wassermoleküls pro Ion sprunghaft kleiner wird, nimmt die differentielle Entropie bei den H-Formen kontinuierlich und stetig ab.

Bei den K-Formen unterscheidet sich die differentielle Entropie des ersten angelagerten Wassermoleküls sehr stark von der des zweiten, die des zweiten wesentlich geringer von der des dritten.

Man muß also bei den K-Formen annehmen, daß das erste angelagerte Wassermolekül am stärksten gebunden wird und daß erst nach erfolgter Absättigung aller Ankergruppen ein zweites Wassermolekül absorbiert wird, das dann wesentlich schwächer gebunden ist als das erste Wassermolekül. Es ist aber ersichtlich, daß man aus diesen Befunden über die differentielle Enthalpie und die differentielle Entropie allein noch nicht folgern kann, daß das erste vom Austauscher absorbierte Wassermolekül pro Ankergruppe an das Anion geht, während das zweite und alle weiteren an das Kation gehen. Dies folgerten Glückauf und Kitt (Lit.6) aber aus ihren Messungen über die Enthalpie und Entropie. Sie leiteten aus diesem Anlagerungsschema sogar eine 3-konstantige Formel für die Absorptionsisothermen her.

Zur Klärung der Frage, ob das erste angelagerte Wassermolekül pro Ankergruppe an das Kation oder das Anion geht, bedarf es jedoch weiterer detaillierter Untersuchungen mit anderen Meßmethoden, von denen zwei in den folgenden beiden Kapiteln behandelt werden.

C. Diskussion neuester DK-Messungen und UR-Untersuchungen

=====

über die Hydratation von Kationen in Austauschern

=====

VII. Das dielektrische Verhalten des von Kunstharzkationen-
austauschern absorbierten Wassers

=====

In Anlehnung an die Meßmethodik Kurosakis (Lit.13) hat K.Bunzl (Lit.7) Untersuchungen über das dielektrische Verhalten des von Kunstharzkationenaustauschern absorbierten Wassers durchgeführt. Seinen experimentellen Ergebnissen entstammen die Diagramme 19 und 20, in ihnen ist die Abhängigkeit der effektiven Dielektrizitätskonstante (DK) ϵ' von der pro Ankergruppe absorbierten Anzahl von Wassermolekülen dargestellt, und zwar für die Austauscherformen S 100-H, S 100-Na, META-H und META-K.

In den Diagrammen 19 und 20 ist statt der DK die effektive DK ϵ' , d.h. die wirklich gemessene DK des Austauschers im partiellen Absorptionszustand ($\epsilon' = \epsilon_{\text{Austausch}} + \epsilon_{\text{Wasser}}$) in Abhängigkeit von n dargestellt.

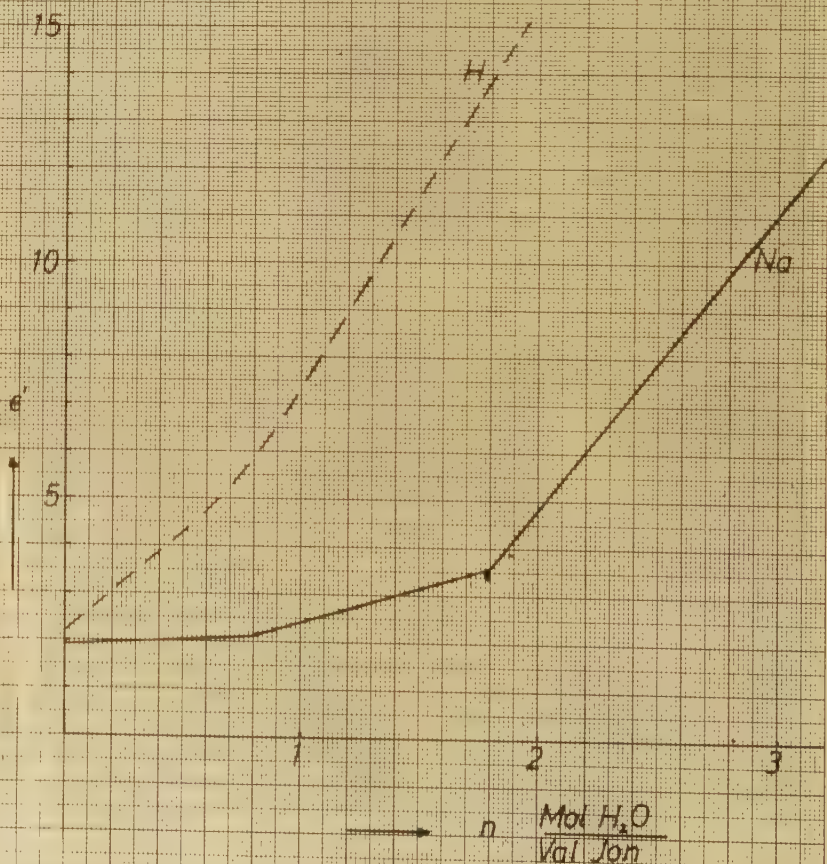
Diese Kurven der effektiven DK $\epsilon' = \epsilon'(n)$ zeigen für den S 100 - Na-Austauscher Knicke bei $n = 1$ und $n = 2$ und für den META-K-Austauscher einen Knick bei $n = 1$, während hingegen der S 100-H und der META-H keine derartigen Sprünge zeigen, sondern eine stetige Zunahme der DK ϵ' mit zunehmender Zahl absorbierter Wassermoleküle pro Ion aufweisen.

Bei den Alkali-beladenen Austauschern treten die Knicke der DK ϵ' bei nahezu den gleichen n-Werten ($n = 1$, $n = 2$) auf wie die Sprünge in den Kurven der differentiellen Enthalpie und der differentiellen Entropie (bei $n = 0,5$; $n = 1,5$; $n = 2,5$).

Diagr 19

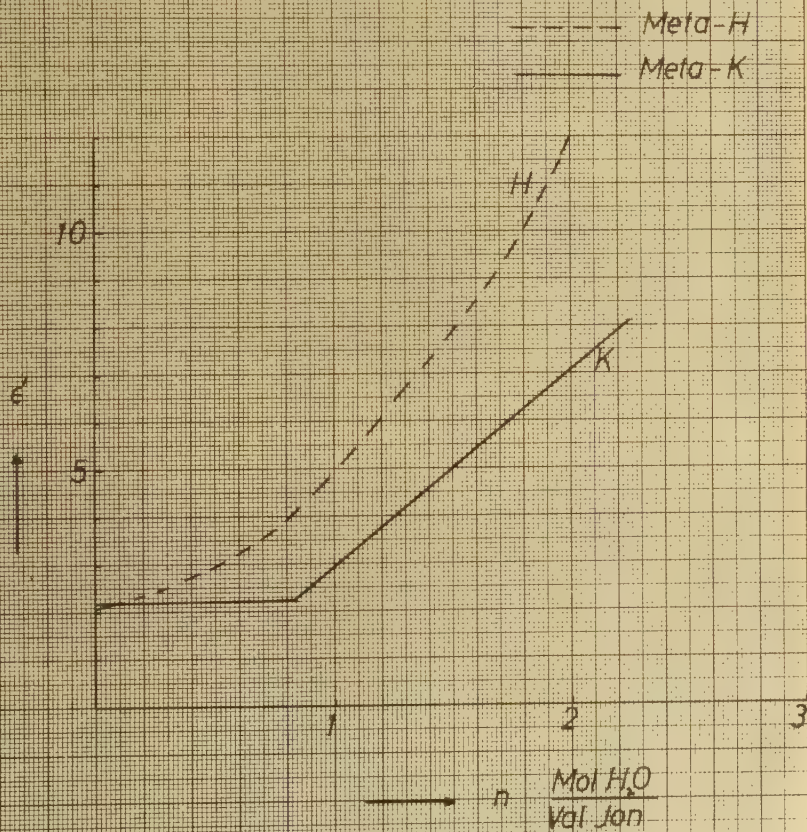
$$\epsilon' = \epsilon'(n)$$

--- S100-H
— S100-Na



Diagr. 20

$$\epsilon' = \epsilon'(n)$$



Ebenfalls in Übereinstimmung ist bei den H-Formen dieser Austauscher die stetige (knicklose) Veränderung der DK $\epsilon' = \epsilon'(n)$ bei wachsendem n mit dem Fehlen von Sprüngen in ihren Kurven der differentiellen Enthalpie und der differentiellen Entropie.

Die Stärke der Bindung der einzelnen absorbierten Wassermoleküle an die K- bzw. H-Ionen in den Austauschern wird deutlicher, wenn man aus der experimentell gewonnenen effektiven DK ϵ' die spezifische Polarisierung der einzelnen pro Ion absorbierten Wassermoleküle berechnet.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel, die Kirkwood (Lit. 11) durch Modifikation der Onsager-Theorie für polare Flüssigkeiten herleitete. Onsager berücksichtigte das Reaktionsfeld. Permanente Dipole üben nämlich auf ihre Umgebung eine Influenzwirkung aus, wodurch in der umgebenden Flüssigkeit eine Menge induzierter Dipole entstehen, deren Felder in ihrer Gesamtheit auf die Stelle zurückwirken, an der sich das Dipolmolekül befindet (Reaktionsfeld). Für den Spezialfall kugelförmiger polarer Moleküle leitete Onsager eine Formel her. Kirkwood berücksichtigt noch die Behinderung der Rotation nicht kugelförmiger polarer Moleküle durch Nachbarmoleküle und leitet so eine Formel her, die für assoziierte Flüssigkeiten verbindlich ist.

Zwischen der spezifischen Polarisierung p_K einer Substanz und ihrer DK ϵ besteht nach Kirkwood die Beziehung

$$p_K = \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} \cdot \frac{1}{\rho} \quad \rho = \text{Dichte}$$

Nun nehme ρ um $\Delta\rho$ und ϵ um $\Delta\epsilon$ zu bei der Hinzugabe einer extrem kleinen Menge Wasser Δw , das dann folgende Polarisierung p_w hat:

$$\begin{aligned}
 p_w &= \frac{1}{g \cdot \Delta w} \left\{ \frac{\partial p_w}{\partial \epsilon} \Delta \epsilon + \frac{\partial p_w}{\partial g} \Delta g \right\} \\
 &= \frac{1}{g \cdot \Delta w} \left\{ \underbrace{\frac{(2\epsilon^2+1)}{g\epsilon^2} \Delta \epsilon}_I - \underbrace{\frac{(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{g\epsilon g^2} \Delta g}_{II} \right\}
 \end{aligned}$$

Im Falle des Wassers kann der Term II näherungsweise vernachlässigt werden.

Dann ergibt sich:

$$\bar{p}_w \approx \frac{2\epsilon^2+1}{g\epsilon^2 g} \cdot \frac{\Delta \epsilon}{\Delta w}$$

oder ausgedrückt als Differentialgleichung und unter Berücksichtigung von n , d.h. der pro Ion adsorbierten Anzahl von Wassermolekülen:

$$p_w = \frac{2\epsilon^2+1}{g\epsilon^2 g} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial n}$$

p_w kann aus der effektiven DK ϵ' und der effektiven Dichte g' - anstelle von ϵ und g - berechnet werden.

Für S 100-H, S 100-Na, META-H und META-K sind die von K.Bunzl (Lit.7) erhaltenen Werte in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

		S 100- H	S 100- Na	META- H	META- K
Absorbier- tes Wasser- molekül pro Ion	n	P_W	P_W	P_W	P_W
1.	0,8	12,64	1,26	9,29	2,76
2.	1,46	15,59	3,12	11,78	9,80
3.	2,35	-	16,37	-	-

Zum Vergleich seien 2 Werte der spezifischen Polarisierung angeführt:

Wasser in der Gasphase oder im gelösten Zustand in nichtpolaren Lösungsmitteln zeigt eine spezifische Polarisierung von angenähert 4.

Flüssiges Wasser dagegen besitzt einen Wert der spezifischen Polarisierung von 17,7.

Für das erste absorbierte Wassermolekül pro Ion liegen die Werte der spezifischen Polarisierung bei S 100-Na und META-K mit 1,26 bzw. 2,76 viel niedriger als 4, woraus man schließen kann, daß das erste absorbierte Wassermolekül je Alkali-Ion stark an die Ankergruppe im Austauscher gebunden ist.

Das zweite absorbierte Wassermolekül je Alkali-Ion ist schon wesentlich schwächer gebunden als das erste, was die Werte der spezifischen Polarisierung von S 100-Na mit 3,12 und noch viel mehr von META-K mit 9,80 zeigen.

Die spezifische Polarisierung des dritten absorbierten Wassermoleküls je Alkali-Ion liegt mit 16,37 beim S 100-Na knapp unter der des flüssigen Wassers mit 17,7. Die Bindung des dritten Wassermoleküls ist also sehr schwach.

Betrachtet man hingegen den S 100-H- und META-H-Austauscher, so fällt bei ihnen schon die verhältnismäßig große, spezifische Polarisierung für das erste absorbierte Wassermolekül je Ion ins Auge. Des weiteren ändert sich bei ihnen die spezifische Polarisierung beim Übergang vom ersten zum zweiten absorbierten Wassermolekül pro Ion relativ viel weniger als beim S 100-Na und META-K.

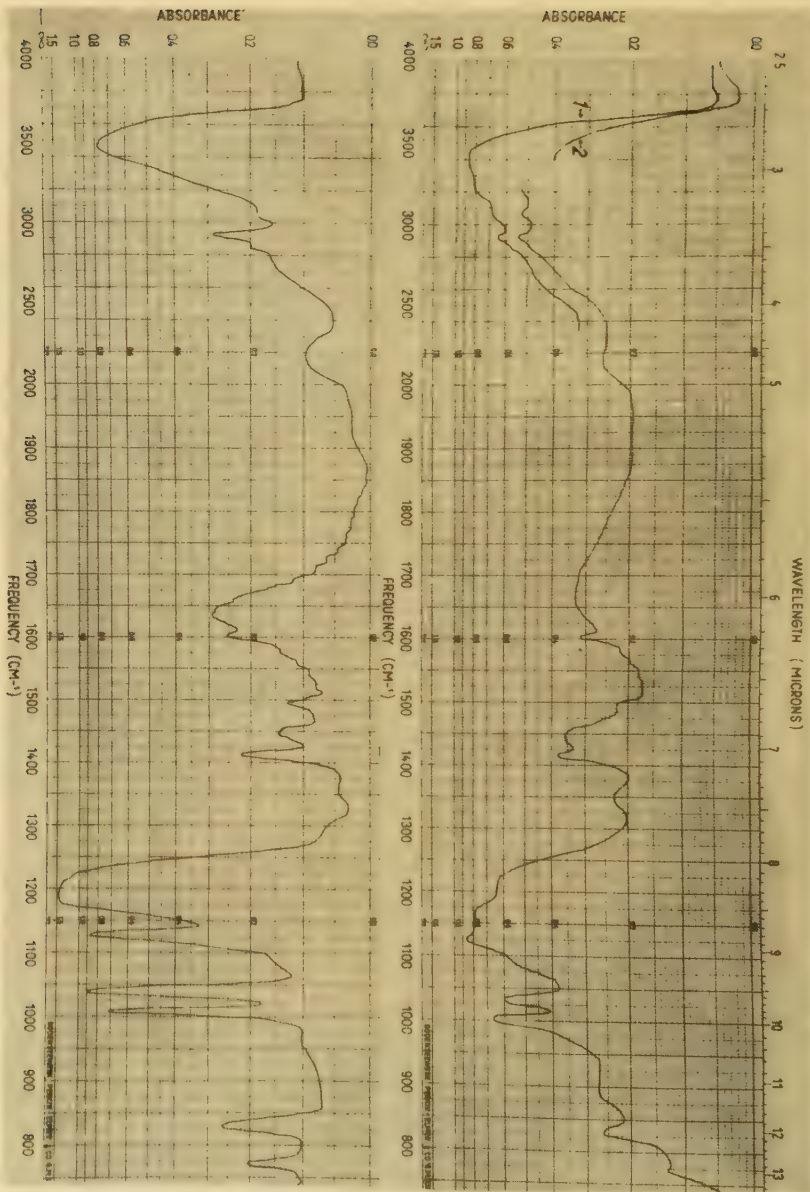
Beim S 100-H zeigt das erste absorbierte Wassermolekül je Ion schon nahezu den gleichen Wert der spezifischen Polarisierung wie beim S 100-Na das dritte Wassermolekül je Ion. Die hohen Werte der spezifischen Polarisierung der H-Formen der Austauscher für das erste Wassermolekül je Ion bedeuten eine ganz schwache Bindung des ersten Wassermoleküls an das H-Ion.

Überdies ist die geringe stetige Änderung der spezifischen Polarisierung der Wassermoleküle bei den H-Formen der Austauscher im Einklang mit der geringen stetigen Änderung der Bildungsenergie dieser Moleküle an die H-Ionen. Die Bindungsenergie ist aus den Kurven der differentiellen Enthalpie ersichtlich.

VIII. UR-Untersuchungen der Hydratation von Alkali- und H-beladenen Polystyrolsulfonsäureaustauschern

G-Zundel (Lit.8) hat eine spezielle Präparationstechnik zur Herstellung von 5 ~~A~~ starken Polystyrolfolien entwickelt, die es ihm ermöglichte, UR-Untersuchungen an diesen Austauschern vorzunehmen. Insbesondere untersuchte er die Hydratation der Ionen im Austauscher. Seinem experimentell gewonnenen Material entstammen die UR-Spektren in Diagramm 21; 21a zeigt das UR-Spektrum der Polystyrol-

Diagr. 21



a)
H-Form

b)
K-Form

sulfonsäure (H-Form) (1 = bei 75% relativer Feuchtigkeit; 2 = bei 33 % relativer Feuchtigkeit), 21 b zeigt das UR-Spektrum des Na-Salzes der Polystyrolsulfonsäure.

Leider hat G.Zundel die Beladungswerte seiner Austauschfolien nicht bestimmt, so daß er mit Folien zwar konstanter, aber unbekannter Ionenzahl operierte. Aus den in der Literatur (Lit.12) vorhandenen Isothermen schätzte er die bei einer bestimmten Wasseraktivität von der Folie je Ion aufgenommene Zahl von Wassermolekülen ab, ein Verfahren, das jedoch nur sehr annäherungsweise richtig ist.

G.Zundel setzte seine Folien in einem speziell entwickelten Gefäß je Versuch einem bestimmten, variierbaren relativen Wasserdampfdruck aus und konnte durch eine Vielzahl von Versuchen aus der Zunahme bzw. Abnahme der Intensität der Banden der UR-Spektren bei Veränderung der Wasseraktivität, sowie aus dem Neuauftreten bzw. der Verschiebung von Banden in den Spektren auf den Mechanismus der Hydratation schließen.

a) Mechanismus bei den Alkali-Formen

G.Zundel (Lit.8) fand aus dem Studium des Verhaltens der OH-Valenzschwingungsbande ($3500-3050 \text{ cm}^{-1}$) bei verschiedenen Alkali- und Erdalkali-Ionen im Austauscher und bei verschiedenen Wasseraktivitäten, daß es sich bei der starken OH-Bande bei großen Wasseraktivitäten hauptsächlich um das Wasser am Kation und bei niedrigen relativen Wasserdampfdrücken nur um das Wasser am Kation handelt.

Demzufolge geht bei der Hydratation der Alkali- und Erdalkali-Ionen in den Kunstharzkationenaustauschern - hier nur Polystyrolaustauscher - das erste Wassermolekül pro Ankergruppe an das Kation und anschließend der überwiegende Teil des angelagerten Wassers ebenfalls ans Kation. Eine

kleine Menge des angelagerten Wassers in den Austauschern ist anders gebunden, entweder wird es an die SO_3^- -Gruppe (das Anion) angelagert oder es ist am Aufbau einer äußeren Hydrathülle beteiligt; vermutlich geht es jedoch an die SO_3^- -Gruppe. Dieses anders angelagerte Wasser verschwindet jedoch beim Trocknen vor dem Kationenwasser.

b) Mechanismus bei der H-Form

Im Gegensatz zu den Alkali- und Erdalkali-Formen fand G.Zundel (Lit.8) bei der H-Form des Polystyrolsulfonsäure-Austauschers ein ganz andersartiges Verhalten. Hier treten bei 3385 cm^{-1} und 3210 cm^{-1} zwei kräftige Banden auf, die OH-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Diese Banden zeigen bei Änderung der Wasseraktivität unterschiedliche charakteristische Intensitätsänderungen, wie es das UR-Spektrum in Diagramm 21 zeigt (1 = UR-Spektrum der H-Form bei 75% relativer Feuchtigkeit, 2 = UR-Spektrum der H-Form bei 33% rel. Feuchte. Die hierbei verwendete Folie ist 10% vernetzt. Ihre Dicke beträgt $5\text{ }\mu$). Hieraus kann man schließen, daß sie zwei verschiedenen OH-Gruppen angehören.

Die Bande bei 3210 cm^{-1} ist der Valenzschwingung des Hydroniumions (H_3O^+), die Bande bei 3385 cm^{-1} der Valenzschwingung des Wassers einer dieses H_3O^+ -Ion umgebenden Hydrathülle zuzuordnen. Aus den UR-Spektren ist weiter ersichtlich, daß das H_3O^+ -Ion in unmittelbarer Nachbarschaft der SO_3^- -Gruppe und mit dieser in Wechselwirkung steht.

Nach G.Zundel (Lit.8) ergibt sich damit folgender Anlagerungsmechanismus:

Bei geringem relativem Wasserdampfdruck hat man einfach einen $-\text{SO}_3^--\text{H}_3\text{O}^+$ -Komplex. Mit zunehmender Wasseraktivität wird das H_3O^+ -Ion zunehmend hydratisiert und im Grenzfall hat man dann schließlich einen $-\text{SO}_3^-\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Komplex vorliegen.

Im Gegensatz zur Salzform tritt im Spektrum der H-Form eine starke Untergrundabsorption (ein Kontinuum) auf, die bei der OH-Valenzschwingungsbande beginnt (nach kleineren Wellenzahlen zu, siehe Diagr.21a). Die Intensität dieser Kontinuumsabsorption ist von der Feuchtigkeit abhängig.

Nach Wicke, Eigen und Ackermann (Lit.10), die die UR-Spektren starker Säuren untersuchten, kann man aus dem Kontinuum schließen, daß die Lebensdauer eines individuellen Hydroniumions (H_3O^+) in wäßriger Lösung die Größenordnung intramolekularer Schwingungszeiten nicht wesentlich übersteigt. Diese Lebensdauer ist begrenzt durch den Übertritt einer Wasserstoffpartikel des betreffenden H_3O^+ -Komplexes als Proton zu einem benachbarten H_2O -Molekül. Wicke, Eigen und Ackermann zerlegten die Extinktion in einen Anteil der freien H_2O -Moleküle und einen Anteil derjenigen H_2O -Moleküle, die durch Protonen beeinflusst sind. Die von ihnen beobachtete Kontinuumsabsorption an starken Säuren läßt sich dann zwanglos erklären, wenn sie einen H_9O_4 -Komplex annehmen, innerhalb dessen sich die positive Ladung nahezu frei bewegt.

Für die H-Form des Polystyrolsulfonsäure-Austauschers bedeutet das also, daß bei geringer Wasseraktivität die Lebensdauer des H_3O^+ -Ions im $-\text{SO}_3^-\text{H}_3\text{O}^+$ -Komplex nicht wesentlich größer als die Schwingungsdauer ist. Der Grund hierfür ist, daß immer wieder das H^+ -Partikel zur $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe hinüberspringt, d.h. das Proton fluktuiert innerhalb des $-\text{SO}_3^-\text{H}_3\text{O}^+$ -Komplexes.

Bei einer größeren Anzahl von absorbierten Wassermolekülen je Ankergruppe kann das Proton im gesamten $-\text{SO}_3^-\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Komplex fluktuieren, d.h. von der Fluktuation sind noch mehr OH-Gruppen betroffen.

Die anomale Beweglichkeit der Ladung bei der H-Form im Polystyrolaustauscher ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Säuren durch anomales Verhalten des Protons eine weit größere Leitfähigkeit besitzen als Salzlösungen. Auch Leitfähigkeitsmessungen an Ionenaustauschern zeigen dies.

D. Zusammenfassende Darstellung der einzelnen Versuchsergebnisse
=====

A. Bei der H-Form der Kunstharzkationenaustauscher haben wir folgende drei Befunde:

- 1.) Die Kurven der differentiellen Enthalpie und der differentiellen Entropie der Wasserabsorption zeigen keine Knick- und Sprünge in ihrem Verlauf.
- 2.) Die effektive DK ϵ' zeigt eine kontinuierliche und stetige geringe Zunahme mit wachsender Zahl der angelagerten Wassermoleküle pro Ion. Die spezifische Polarisierung p_w des Wassers im Austauscher zeigt bei der H-Form schon beim ersten angelagerten Wassermolekül je Ion einen sehr hohen Wert von 12,5, der so groß ist wie bei den Alkali-Formen der Wert für das dritte Wassermolekül. Reines Wasser hat einen Wert der spezifischen Polarisierung von 17,7. Der hohe Wert von 12,5 für p_w deutet also auf eine äußerst geringe Bindung des ersten absorbierten Wassermoleküls an das Ion hin. Bei der Anlagerung weiterer Wassermoleküle ändert sich die Polarisierung nur noch geringfügig.
- 3.) Die H-Form des Polystyrolsulfonsäure-Austauschers zeigt im Gegensatz zu den Alkali-Formen eine Untergrundabsorption im UR-Spektrum (Kontinuum). Dieses Kontinuum im UR-Spektrum kann nach Wicke, Eigen und Ackermann (Lit.10) erklärt werden, wenn man annimmt, daß bei der H-Form im Austauscher ein Hydronium-Ion (H_3O^+) mit drei weiteren angelagerten Wassermolekülen vorhanden ist, also ein Komplex $H_9O_4^+$, in dem das Proton (H^+) weitgehend frei beweglich ist.

Die Annahme von Wicke, Eigen und Ackermann erklärt nicht nur das Kontinuum der H-Form im UR-Spektrum, sondern

sie steht auch in bestem Einklang mit den thermodynamischen Befunden (1.), sowie den Befunden über die DK ξ' und die Polarisierung (2.) bei der H-Form.

zu 2.)

Betrachtet man nämlich die Befunde über die spezifische Polarisierung, so zeigt bei der H-Form der hohe Zahlenwert von 12,5 des ersten angelagerten Wassermoleküls pro Ankergruppe, daß dieses erste Wassermolekül schwach an das Proton gebunden ist, eine Tatsache, die ohne weiteres verständlich wird, wenn man nach Wicke, Eigen und Ackermann (Lit.10) annimmt, daß das Proton im $\text{SO}_3^-\text{H}_3\text{O}^+$ -Komplex ständig hin und her fluktuiert, das erste Wassermolekül also keinen fest markierten Anlagerungsplatz und damit keine starke Bindung an das Kation besitzt. Bei weiterer Anlagerung von Wassermolekülen an das H^+ -Ion wird die Hydrathülle aufgebaut, bis ein H_9O_4^+ -Komplex vorliegt. Nimmt man nun an, daß das Proton des Hydroniumions im ganzen $\text{SO}_3^-\text{H}_9\text{O}_4^+$ -Komplex hin und her fluktuieren kann, so wird es verständlich, daß die DK ξ' und damit natürlich die spezifische Polarisierung p_w mit dem sukzessiven Aufbau des H_9O_4^+ -Komplexes nur wenig, und zwar kontinuierlich und stetig zunehmen.

Die hohe Leitfähigkeit der H-Formen der Austauschere, wie sie sich aus Leitfähigkeitsuntersuchungen ergibt, spricht ebenfalls für die außerordentlich rasche und anormale Beweglichkeit der Protonen im Austauscher.

zu 1.)

Die sprung- und stufenlosen Kurven der differentiellen Enthalpie und der differentiellen Entropie können ebenfalls erklärt werden unter der Annahme des sukzessiven Aufbaus eines H_9O_4^+ -Komplexes mit fluktuierendem Proton des Hydroniumions im Komplex. Da das Proton ständig fluktuiert, gibt es keine ausgezeichneten Stellen der Anlagerung der

einzelnen Wassermoleküle, was natürlich bedeutet, daß sich die einzelnen Anlagerungsschritte energetisch nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Daß die Bindungsenergie der einzelnen Wassermoleküle an das Kation kontinuierlich und stetig geringer wird, zeigen die stufenlosen Kurven der differentiellen Enthalpie. Noch mehr aber zeigt das Fehlen von Sprüngen in den Kurven der differentiellen Entropie, daß es keine profilierten (ausgezeichneten) Plätze für die Anlagerung der ersten drei Wassermoleküle gibt.

B. Bei den Alkali-Formen haben wir ebenfalls drei Befunde:

- 1.) Die Kurven der differentiellen Enthalpie und Entropie der Wasserabsorption zeigen Stufen bei $n = 1,5$ und $n = 2,5$.
- 2.) Die effektive DK ξ' - dargestellt in Abhängigkeit von der Anzahl angelagerter Wassermoleküle pro Kation - zeigt Knicke bei $n = 1$ und $n = 2$. Die Zahlenwerte der spezifischen Polarisierung für das erste und zweite absorbierte Wassermolekül je Ion unterscheiden sich relativ sehr stark voneinander. Der Wert p_w des ersten angelagerten H_2O -Moleküls ist sehr klein, was auf eine starke Bindung an die Ankergruppe hindeutet.
- 3.) Aus den UR-Spektren der Alkali-Formen der Austauscher bei verschiedenen Wasseraktivitäten folgerte G.Zundel (Lit.8), daß das erste Wassermolekül zum Kation und die zwei nächsten ebenfalls zum Kation gehen. Dieses Modell steht im Widerspruch zu Glückauf und Kitt (Lit.6), die auf Grund nicht zwingender Schlüsse behaupteten, daß das erste absorbierte Wassermolekül zum Anion und alle weiteren zum Kation gehen. Doch folgt aus dem experimentellen Material G.Zundels ganz eindeutig, daß das erste, zweite und dritte Wassermolekül zum Kation gehen. Der Modellmechanismus der Wasserabsorption von G.Zundel ist auch in Einklang mit den Befunden 1.) und 2.).

zu 1.)

Denn das erste absorbierte Wassermolekül wird sicher in bevorzugter Lage an das Kation angelagert (etwa auf der der Sulfogruppe abgewandten Seite). Das zweite Wassermolekül wird dann an einer Stelle am Kation absorbiert, die näher an der Sulfogruppe liegt (etwa senkrecht zum ersten angelagerten Wassermolekül). Dadurch haben wir einen beträchtlichen energetischen Unterschied zwischen dem ersten und zweiten Anlagerungsschritt. Durch die Anlagerung des zweiten Wassermoleküls wird wahrscheinlich das erste mehr oder weniger aus seiner bevorzugten Lage verdrängt, wodurch der Unterschied zwischen erstem und zweitem Anlagerungsschritt noch größer wird. Hinzu kommt noch ein gewisser Betrag Wechselwirkungsenergie zwischen dem ersten und zweiten absorbierten Wassermolekül.

Der große Unterschied der differentiellen Enthalpie zwischen erstem und zweitem Anlagerungsschritt ist also unmittelbar verständlich, desgleichen der Unterschied bei der differentiellen Entropie.

zu 2.)

Wie man aus der spezifischen Polarisierung entnehmen kann, unterscheiden sich bei den Alkali-Ionen die Bindungsstärken des ersten und zweiten Wassermoleküls sehr stark voneinander, ganz im Einklang mit dem großen Unterschied der differentiellen Enthalpie zwischen diesen beiden Molekülen. Zwischen dem zweiten und dritten Wassermolekül ist der Unterschied nicht so groß.

Die Befunde über die differentielle Enthalpie und die spezifische Polarisierung fügen sich also widerspruchsfrei in das von G.Zundel aus seinen UR-Messungen erhaltende Bild. Mithin scheint sein Modellmechanismus für die Wasserabsorption an Alkali-beladenen Kunstharzaustauschern verbindlich zu sein.

A u s b l i c k
=====

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Aussagen über die Hydratation der Kationen in Kunstharzaustauschern vorteilhaft aus mehreren Untersuchungsmethoden gewonnen werden.

Sicher gestatten die Durchführung weiterer UR-Untersuchungen, Messungen der DK, Bestimmungen der Aktivitätskoeffizienten, Leitfähigkeitsmessungen und eventuell Protonenresonanzmessungen an Kunstharzkationenaustauschern mit partiellem Absorptionswassergehalt, das Bild über die Hydratation der Ionen im Austauscher weitergehend zu vervollständigen. Am vornehmlichsten zum Studium der Hydratationsverhältnisse dürften UR- Untersuchungen, DK- Messungen und thermodynamische Forschungen geeignet sein.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s
=====

1. Dickel, G.: Chem.Techn.10 (1958), 449
2. Dickel, G.
u. J.W.Hartmann: Z.physik.Chem. Neue Folge, 23 (1960), 1
3. Hartmann, J.W.: Dissertation, Universität München, 1959
4. Haas, K.: Diplomarbeit, Universität München, 1957
5. Degenhart, H.: Dissertation, Universität München, 1956
6. Glueckauf, E. Proc.Roy Soc. (London),
u. G.P.Kitt: Ser.A 228 (1955) 332
7. Bunzl, K.: Diplomarbeit und Dissertation,
Universität München
(erscheint demnächst)
8. Zundel, G.: Dissertation, Universität München, 1960
9. Lapanje, S.
u. D.Dolar: Z.phys.Chem. Neue Folge 18 (1958), 11
10. Wicke, E., Z.physik.Chem. Neue Folge 1 (1954), 340
M.Eigen u.
Th.Ackermann:
11. Kirkwood: J.Chem.Phys. 7, 911 (1939)
Trans.Faraday Soc.42 A.7 (1946)
12. Dickel, G., Z.physik.Chem. Neue Folge 20 (1959), 121
H.Degenhart,
K.Haas u.
J.W.Hartmann:
13. Kurosaki: Journal phys. Chem.58, 320 (1954)
14. Stokes, R.H. u. Ind.Engng.Chem. Vol.41 (1949), 2015
R.A.Robinson:
15. Roth, W.A. u. "Kalorimetrische Methoden",
F.Becker: Friedr.Vieweg & Sohn,
Braunschweig (1956)
16. Sandri, R.: Monatsh.f.Chemie 68 (1936), 415
17. Borelius, G.u. Archiv für Physik, Bd.4,
Stig Berglund: Nr.4 (1951), p.173
18. Dauphinee, T.M.: "Acoustic Air Pump", J.Sci.Instr.(1956)

Lebenslauf

Am 14. Juli 1930 wurde ich, Karl Josef Haas, als Sohn des technischen Angestellten Josef Haas und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Scheyer, in Schweinfurt geboren.

In Schweinfurt besuchte ich von 1937-1941 die Volksschule und anschließend von 1941-1950 die Oberrealschule, die ich am 13.7.1950 mit der Reifeprüfung absolvierte.

Im Sommersemester 1951 begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität München, an der ich im Juli 1954 die Diplom-Vorprüfung ablegte.

Im Februar 1956 begann ich unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. G. Dickel mit der Durchführung der Diplomarbeit und legte im Juli 1957 die Diplom-Hauptprüfung für Physiker an der Universität München ab.

In den Semesterferien war ich zehnmal als Werkstudent tätig.

Vom 1. Oktober 1957 bis 31. Januar 1958 arbeitete ich bei der Firma Siemens und Halske in München als Diplomphysiker.

Im Februar 1958 begann ich dann unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Dickel am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Dissertation.

